# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 3. LWÓW, MARZEC 1927. ROCZNIK XI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

LUDWIK WASILEWSKI.

## GLIN I PROBLEM JEGO PRODUKCJI.

### 1. Występowanie w przyrodzie i własności.

Glin w postaci rodzimej w przyrodzie nie występuje. Natomiast w formie związków jest najwięcej rozpowszechnionym, z pośród metali, składnikiem skorupy ziemskiej. Jako glinokrzemian wapnia, sodu lub potasu w najrozmaitszych odmianach i formach, począwszy od granitów i gnejsów, oraz bazaltów i porfirów, aż po ostateczny produkt ich wietrzenia — glinę, stanowi składnik właściwego materjału budowlanego powierzchni naszego globu. Według obliczeń Clarke'a [1]) zawartość aluminjum w litosferze winna być oceniana na około 7,3%, co oznacza, że po tlenie i krzemie pierwiastek ten występuje w największej ilości, znacznie przewyższając procentowe występowanie żelaza i innych metali. Glin jest metalem o bardzo cennych własnościach, pozwalających na stosowanie go z powodzeniem w miejsce całego szeregu metali, jak miedzi, cynku, cyny, a przedewszystkiem żelaza. Pod względem wytrzymałości i % wydłużenia w pewnych warunkach nie wiele odbiega od żelaza, odpornością na korozję i działania chemiczne dorównywuje cynie, nadzwyczaj dobre przewodnictwo elektryczne pozwala na zestawienie go z miedzią, a wszystkie metale wymienione przewyższa kilkakrotnie, odnośnie do swego nadzwyczaj małego ciężaru gatunkowego. Nic przeto dziwnego, że we wszystkich krajach cywilizowanych, zagadnienie masowej i taniej produkcji glinu z wszelkich surowców jest zagadnieniem aktualnem i opracowywanem z dużym

[1]) Clarke „The data of geochemistry" U. S. Geol. Survey. Bull. 616, 1916.

nakładem pracy i kapitału. W pracach tych odgrywają kierującą rolę Ameryka i Niemcy.

Surowce.

Z pośród licznych związków glinu dadzą się wyodrębnić trzy główne typy, które mogą być brane w rachubę jako materjały wyjściowe dla produkcji glinu, a więc: tlenki i wodorotlenki glinowe stanowią jedną kategorję, glinokrzemiany alkaliczne i ziem alkalicznych drugą, a wreszcie glinokrzemian uwodniony jakim jest glina trzecią.

*A. Wodorotlenki glinu.* Pierwszym i doniedawna jedynym materjałem nadającym się do fabrykacji glinu, były jego tlenki i wodorotlenki. Z pośród postaci mineralogicznych przedewszystkiem należałoby tutaj wyróżnić bauxit. *Bauxit* jest to wodorotlenek glinowo-żelazowy, występujący zazwyczaj w mieszaninie z rozmaicie uwodnionemi tlenkami, stanowiącemi t. zw. diaspor lub hydrargillit. Ilość glinki (tlenku glinowego) dochodzi w bauxicie do 70%, jednakże technicznie ważne są już pokłady, zawierające około 50% glinki. Oprócz żelaza bauxit zawiera zazwyczaj inne zanieczyszczenia, z których najszkodliwszą jest krzemionka i jeśli ilość jej przekracza około 2,5%, to bauxit staje się trudnym do przeróbki.

Bauxit występuje we wszystkich niemal częściach świata jednak dużemi skupieniami w niewielu tylko miejscach.

Z krai europejskich Francja jest szczególnie wyposażona w bauxit. Najstarsze i największe pokłady znaleziono w południowej jej części w Savoy'ach, na wschodnich zboczach Alp, w Departamentach de Var, les Bouches du Rhône, L'Heroult, Ariège, Lozèra i Cantal.

Pokłady bauxitu dochodzą tutaj do 40 *m* grubości.

Z innych miejscowości należy wymienić przedewszystkiem Dalmację. Tutaj w okolicy Dernio, Arbe i Pago koło Kalum (Drnick) i na wyspie Rab podczas wojny wydobywano duże ilości bauxitu.

Dalej Istrję, posiadającą okolice jak Montana, Vizinado, Albona, Veglia i Cheorio, w których były eksploatowane pokłady dotychczas tylko nad brzegiem morza również głównie podczas wojny.

Wreszcie Siedmiogród, gdzie występują pokłady bauxitu na wzgórzach Bihary, w dolinie Galbina, w Departamentach Petrosz i Sykerisova, oraz w całym szeregu innych miejscowości. Te pokłady nie są w całości wyzyskiwane.

Niemcy niemal zupełnie bauxitu nie posiadają, podobnie jak i Polska. Aluminjowy zaś przemysł Niemiec oparty jest przedewszystkiem na bauxicie francuskim i włoskim (prow. Kalabria), oraz w miejszym stopniu na siedmiogrodzkim, dalmatyńskim i istryjskim jako trudniejszemi do przeróbki.

Ameryka, pod względem złóż bauxitowych i to w zupełnie dobrych gatunkach jest szczególnie uprzywilejowaną.

Złoża te są eksploatowane w następujących stanach: Alabama, Arkansas, California, Georgia, Missisipi i Missouri, Tennesee.

*Lateryt.* Drugim kruszczem tej kategorji byłby lateryt. Jest to produkt specjalnego typu rozkładu glino-krzemianów, przy którym zostają usunięte wszystkie substancje mniej lub więcej rozpuszczalne, a zawierające potas, sód lub wapień, natomiast pozostaje mieszanina tlenku glinu, żelaza i krzemu. Tego rodzaju występowanie glinu jest charakterystyczne dla krajów podzwrotnikowych.

*B. Glino-krzemiany.* Drugą grupę materjałów stanowiłyby glino-krzemiany potasu, lub wapnia i potasu, lub wreszcie wapnia. Tutaj należy wyliczyć minerały i skały występujące w większych miastach we Włoszech, jako produkty działań wulkanicznych. Głównym składnikiem tych skał jest leucyt. *Leucyt* jest to metakrzemian glinu ($Al_2O_3 = 22\%$) i potasu, ($KO_2 = 17\%$) zawiera zatem dwa bardzo cenne składniki ($KAlSi_2O_6$).

Poza leucytem techniczną wartość przedstawiają jeszcze niektóre inne glino-krzemiany jak np. skalenie w postaciach anortytu ($CaAl_2Si_2O_8$) i ortoklazu ($KAlSi_3O_8$).

*C. Kaolin i gliny.* Trzeci surowiec fabrykacji glinu stanowiłaby glina. Jest to ostateczny produkt wietrzenia skaleni, oraz łyszczyków i jest dostępny w najrozmaitszych odmianach, we wszystkich krajach.

Najlepsze gatunki zawierają jednak niewięcej aniżeli 40% glinki, natomiast przeciętna zawartość waha się od 20—30% $Al_2O_3$.

### Metody fabrykacji glinu.

*Dwie fazy fabrykacji.* Według dotychczasowych metod fabrykacji, produkcja glinu rozpada się na dwie, niezależne do siebie pod względem technologicznym fazy. Pierwszą fazę stanowi otrzymywanie chemicznie czystego tlenku glinu z surowca, w drugiej zaś fazie tlenek glinu wraz z dodatkami poddaje się elektrolizie w wysokiej temperaturze, przyczem wydziela się u katody płynny metal. Uzyskanie zatem odpowiednio czystego i taniego tlenku glinowego, stanowi podstawę dla technicznego i ekonomicznego wytwarzania glinu.

Przedewszystkiem zajmiemy się obecnym stanem i nowszemi rozwiązaniami produkcji glinki [1]).

## 2. Otrzymywanie $Al_2O_3$ z bauxitu.

Metody produkcji, opierające się na bauxicie jako surowcu wyjściowym są następujące:

---

[1]) W językach zachodnio-europejskich glin posiada ogromną literaturę. Z pośród licznych monografji wyróżniają się głównie: Debar „Die Aluminium-Industrie" 1925 r. Anderson „The matallurgy of aluminium and aluminium alloys". 1925 r. Escord „L'aluminium dans l'industrie" 1921 r.

*Metoda Deville'a.* Najstarsza dotychczas, jeszcze stosowana w niektórych fabrykach, jest metoda zwana we Francji metodą Deville'a.

Bauxit, tutaj używany, może zawierać żelazo, jednakże musi być wolny od krzemionki. Dlatego też stosuje się tak zwany bauxit czerwony o zawartości do 1½% $SiO_2$. Bauxitu białego, który zazwyczaj zawiera duże ilości krzemionki, przy tej metodzie należy jak najbardziej unikać.

Kruszec czerwony, wysuszony na powietrzu, wsypuje się do wielkich młynów kulowych, gdzie zostaje dokładnie zmielony na brunatną, jednostajną mąkę. Do tej mąki dodaje się w odpowiednim stosunku sody dla wytworzenia gliniaków, oraz wapna dla związania krzemionki [1]).

Mieszaninę wprowadza się do wielkich żelaznych pieców obrotowych nieco pochylonych, wewnątrz wyłożonych ogniotrwałą cegłą izolującą. W przeciwprądzie do bauxitu, posuwającego się w kierunku spadku rury, wprowadza się gaz generatorowy, zmieszany z ogrzanym w regeneratorach powietrzem. Gaz generatorowy przez spalenie się ogrzewa masę do temparatury około 1.000° *C.*

Przy tej temperaturze zachodzą następujące zasadnicze reakcje. Przedewszystkiem $Na_2CO_3$ ulega rozkładowi, wydzielając $CO_2$. Powstający tlenek sodu działa w tej wysokiej temperuturze na bauxit, tworząc glinian sodowy. Obok tej reakcji przebiega jeszcze i drugi proces, mianowicie, krzemionka wiąże się z dodanem wapnem na nierozpuszczalny krzemian wapnia.

Gorące gazy posuwając się wzdłuż pieca obrotowego, oddają swe ciepło świeżo wprowadzonemu chłodnemu bauxitowi i nieco oziębione wędrują do aparatu, gdzie odbywają się procesy, zużytkowujące $CO_2$ zawarte w tych gazach. Wyprażony natomiast materjał spada do dolnej rury i ulega tam stopniowemu ochłodzeniu powietrzem, które znów ma być użyte dla spalenia gazu generatorowego. Po ochłodzeniu przerobiony materjał idzie na ekstraktory.

W aparatach ekstrakcyjnych glinian sodowy rozpuszcza się w wodzie, natomiast krzemian wapnia, wodorotlenek żelaza, jak i inne zanieczyszczenia pozostają w zawiesinie.

Ciecz taką przepompowuje się na filtry prasowe, na których przy bardzo starannem prowadzeniu pracy otrzymuje się klarowny roztwór glinianu sodowego.

Roztwór przeprowadza się do wielkich zbiorników żelaznych, opatrzonych w bardzo energicznie działające mieszadła. W tych warunkach po paru dniach w temperaturze nieco powyżej 30° *C* wytrąca się część wodorotlenku glinu. W roztworze natomiast pozostaje reszta glinki i nadmiar wodorotlenku sodowego. Przez pewien czas pozwala się osadowi zebrać na dnie, poczem przeprowadza na filtry obrotowe i tutaj sączy, oraz przemywa.

Pozostały w roztworze wodorotlenek sodowy częściowo używa się do ekstrahowania nowej partji wyprażonego bauxitu, częściowo zaś, dokon-

---

[1]) Berge „Die Fabrikation der Tonerde" 1926 r.

centrowuje się na sodę krystaliczną, po wytrąceniu reszty wodorotlenku glinu przez przepuszczenie bezwodnika węglowego.

*Prażenie* $Al(OH)_3$. Wodorotlenek glinu nieco podsuszony wprowadza się ponownie do pieców obrotowych, w których wyżarza się do temperatury 1.200° *C*. Ta część pracy wymaga najwięcej uwagi i jest najkosztowniejsza, konieczne bowiem są tutaj niemal idealnie czyste powietrze i gazy palne, oraz dokładna regulacja temperatury. Po wypaleniu do tego stopnia, ażeby tlenek glinu stracił zupełnie własności hygroskopijne, a jeszcze przedstawiał pulchną, delikatną mączkę, otrzymuje się gotowy materjał dla elektrolizy.

*Metoda Bayer'a.* Druga metoda przeróbki bauxitu polega na tem, że zmielony bauxit poddaje się działaniu stężonego ługu sodowego o koncentracji około 1,4° *Bé.*

Działanie to przeprowadza się w autoklawach pod ciśnieniem około 5 atm., przy odpowiedniej temperaturze. Rezultat działania jest analogiczny do rezultatu prażenia beauxitu z węglanem sodowym, mianowicie otrzymuje się glinian sodowy w mieszaninie z nierozpuszczalnemi w wodzie związkami żelaza i krzemu.

Z autoklawu masę przepędza się do zbiorników, gdzie rozcieńcza się gliniany do takiej koncentracji, ażeby dały się łatwo sączyć, nie zatykając przewodów.

Po odsączeniu na prasach filtrowych klarowny płyn przeprowadza się do wielkich zbiorników z mieszadłami, w których podobnie jak i w poprzednio opisanych zakładach, wodorotlenek glinowy ulega stopniowemu wytrąceniu, na skutek częściowej hydrolizy $Al(ONa)_3 + H_2O = Al(OH)_3 + 3\,NaOH$.

*Wytrącanie.* W ten sposób wytrąca się po 36 godzinach około 2/3 wodorotlenku glinu, tak, że w pozostałym roztworze stosunek $Al_2O_3 : Na_2O$ wynosi w przybliżeniu 1 : 6.

Ługi uzyskane po wydzieleniu wodorotlenku glinu, zostają częścią podparowane i użyte z powrotem do roztwarzania bauxitu, częścią zaś pozostawione celem pobudzenia wytrącenia się wodorotlenku glinu ze świeżego roztworu glinianu. Natomiast osad $Al(OH)_3$ po odstaniu się zostaje przeprowadzony na filtry, a po przemyciu i lekkim podsuszeniu, transportuje się do pieców obrotowych, gdzie ulega wypalaniu i zamianie na niehygroskopijny tlenek glinowy.

Na wzór powyższych metod opatentowano cały szereg odmian, które jednak nic szczególnego do procesu nie wnoszą.

*Metoda Penjakova.* Z gruntu inną metodą stosowaną na większą skalę przed wojną w Belgji jest metoda Penjakova. W ostatecznej swej formie metoda ta przebiega w dwóch fazach.

*Wypalanie z siarczanem sodowym.* W jednej fazie następuje reakcja pomiędzy bauxitem, siarczanem sodowym i węglem przy bardzo wysokiej temperaturze, wytwarzanej palnemi gazami.

Wypalanie tutaj ma na celu w pierwszym rzędzie zredukowanie siarczanu sodowego do siarczanu, który już w łatwy sposób w obecności pary wodnej rozkłada się dalej na tlenek sodowy i $SO_2$. Tlenek sodowy działa na wodorotlenek glinowy bauxitu, tworząc glinian sodowy.

*Działanie $SO_2$ na sól kuchenną.* W drugiej fazie wytwarza się mieszaninę dla fazy poprzednio omawianej. Mianowicie bauxit miesza się z solą kuchenną i poddaje działaniu gazów, powstałych w pierwszej fazie fabrykacji i zawierających parę wodną, oraz $SO_2$. W tych warunkach przy temperaturze wyższej zachodzi reakcja:

$$2\,NaCl + SO_2 + H_2O + O = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Bauxit w tej fazie jest potrzebny dlatego, ażeby dzięki zawartości żelaza odegrał rolę katalizatora następnie dlatego, ażeby masa tworzącego się $Na_2SO_4$ i bauxitu uległa możliwie jednorodnemu wymieszaniu. Kwas solny przy tym procesie powstający, chwyta się w specjalnych odbieralnikach. Stanowi on cenny produkt uboczny.

Mieszaninę siarczanu sodowego z bauxitem uzupełnia się w odpowiednim stosunku węglem i całą masę poddaje reakcji na gorąco według szematu opisanego przy pierwszej fazie.

Przeprowadzenie wypalania następuje tutaj w piecach obrotowych przy użyciu jako materjału opałowego najlepiej gazów generatorowych, lub też miału węglowego, wdmuchiwanego przegrzaną parą wodną lub powietrzem.

Ekstrakcja glinianu i dalsza jego przeróbka celem otrzymania tlenku glinu w kolejnych etapach jak sączenie, wytrącanie, ponowne sączenie, suszenie i wypalanie nie różni się już zasadniczo od tych samych czynności opisanych przy metodzie Bayer'a.

*Metoda termiczna.* W ostatnich latach opracowano w Norwegji oryginalną metodę produkcji glinki, wychodząc z bauxitu, w związku z produkcją żelaza. Mianowicie do czystych rud żelaznych podczas redukcji w wielkich piecach w miejsce wapniaka jako topnika dodaje się bauxit. O ile użyty bauxit i rudy nie zawierają krzemionki, to otrzymany żużel przedstawia zupełnie odpowiedni materjał dla dalszej przeróbki na aluminjum. Dla eksploatacji tego pomysłu utworzono już Towarzystwo z dużym bardzo kapitałem zakładowym [1]).

### Przeróbka glinokrzemianów.

Żadna z tych metod nie nadaje się jeśli chodzi o produkcję glinki z glinokrzemianów, lub nawet bauxitów, zawierających większą ilość krzemionki. Tutaj nie można używać alkalicznych rozpuszczalników, przeprowadzają bowiem one krzemionkę w postaci szkła wodnego, do roztworu wraz z gli-

[1]) Prof. Pedersen i „Norsk Aluminium Cy".

nianem sodowym, a z takiego roztworu już nie da się wydzielić czystego wodorotlenku glinu. Jak wspomniano, ma się w tym wypadku do czynienia albo z glino-krzemianem alkalicznym, jak np. we Włoszech z leucytem, albo też z glino-krzemianem uwodnionym jakim jest kaolin, oraz glina wszelkiego rodzaju.

*Przeróbka leucytu.* Leucyt jako glino-krzemian potasowy, przerobiony zostaje w ten sposób, ażeby móc uzyskać z niego i potas w postaci soli rozpuszczalnej i glinkę czystą.

*Działanie kwasem solnym.* Według obecnie przeprowadzonych prób na skalę fabryczną metoda polega na tem, że działa się na rozdrobniony leucyt kwasem solnym, otrzymanym syntetycznie z elektrolitycznego chloru i wodoru. Przy tem działaniu powstaje chlorek glinowy i chlorek potasowy, które drogą frakcjonowanej krystalizacji oddziela się od siebie [1]).

Chlorek potasu stanowi materjał nawozowy, natomiast chlorek glinowy rozkłada się przez dysocjację przy miernym ogrzewaniu w obecności przegrzanej pary wodnej, przyczem powstaje wodorotlenek glinu, który dalej się suszy i wypala, oraz kwas solny, który wraca w koło do ponownego roztwarzania leucytu. Koszta produkcji tlenku glinowego przy tej metodzie znacznie obniża otrzymywany chlorek potasowy.

*Działanie kwasem azotowym.* W krajach skandynawskich, a przewszystkiem w Norwegji istnieją usiłowania, ażeby rozwiązać problem rozkładu tych czy owych glino-krzemianów na nieco innej jeszcze drodze, wykorzystując mianowicie miejscowe warunki oraz surowce.

W Norwegji funkcjonują wielkie zakłady elektryczne, oparte o siłę wodną, produkujące znaczne ilości syntetycznego kwasu azotowego, niezbyt skoncentrowanego. Chodzi tam przeto o wyzyskanie tego właśnie kwasu do rozkładu glino-krzemianów, czy to typu leucytu, czy też typu anortytu, występujących w wielkich ilościach. Według przeprowadzonych prób i metod chronionych patentami, glino-krzemiany sproszkowane zadaje się kwasem azotowym, potem nadmiarem glino-krzemianu neutralizuje kwasowość, odsącza od pozostałości i podparowuje, aż do zapoczątkowania krystalizacji [2]). Po ochłodzeniu wydzielają się kryształy azotanu potasu i glinu. Przez ogrzewanie gazami gorącemi drobnych kryształków azotanu glinowego, ułożonego cienkiemi warstwami w specjalnych komorach, uzyskuje się tlenek glinowy [3]). Saletra potasowa przy tego rodzaju fabrykacji stanowiłaby wspaniały produkt uboczny.

Nieco trudniej kalkulacyjnie przedstawia się sprawa, jeśli do przeróbki trzeba wziąć glino-krzemian taki, jakim jest glina. Tutaj na żaden produkt

---

[1]) „La production de la potasse et de l'alumine..." Pomilio „Chimie et Ind." vol. 7, 1922 r. 425 str. „Giorn. di Chim. ind. et appl." 7, 3—12.

[2]) Am. Pat. 1·531.336. Fr. Pat. 556.765. Can. Pat. 240·100. Fr. Pat. 579·815.

[3]) Fr. Pat. 582·865.

uboczny liczyć nie można. Zatem należy trzymać się tego sposobu postępowania, który zapewnia minimum strat w materjale, pośredniczącym w procesach przeobrażenia się gliny na tlenek glinu i najmniejsze zużycie energji elektrycznej czy też cieplnej na ogrzewanie mas bezużytecznych, poruszających się wraz z tlenkiem glinu podczas przeróbki.

### Przeróbka gliny.

Polska nie posiada ani bauxitu jak Francja, ani leucytu jak Włochy, oraz nie produkuje tak taniego kwasu azotowego jak Norwegja. Jedynym surowcem, który w wielkiej ilości występuje, są dobre gliny lub łupki gliniaste, zawierające około 30% $Al_2O_3$, a materjałem, który mógłby być brany pod uwagę jako czynnik pośredniczący przy rozkładzie gliny i który również może w zupełności być produkowany z miejscowych surowców jest siarczan amonowy.

Istnieje niezmiernie wielka ilość patentów, proponujących stosowanie gliny, jako surowca wyjściowego dla produkcji glinki i wskazujących najrozmaitsze sposoby rozwiązania tego problemu. Nie znalazły one jednak zastosowania w wielkim przemyśle, zapewne nie dlatego, ażeby, przynajmniej niektóre z nich zresztą bardzo nieliczne, zupełnie nie były możliwe do wykonania, lecz dlatego, że bauxity narazie stanowią materjał wyjściowy najlepszy, najwyżej procentowy i dotychczas w dostatecznej ilości wydobywany.

Gliny zawierają znacznie mniej glinki aniżeli średnio dobre bauxity (60% $Al_2O_3$) jednak cena glin u nas jest o tyle niższą od ceny bauxitu, iż można z dużym prawdopodobieństwem przypuszczać, że jeszcze przez długi czas będzie to okolicznością bardzo sprzyjającą dla ewentualnej fabrykacji glinki z gliny przy zestawieniu z fabrykacją glinki z bauxitów, tem więcej, że najważniejsza pozycja w kosztach własnych zarówno dla jednej jak i dla drugiej, mianowicie ostateczne wypalanie glinki, pozostaje tasama. Siarczan amonowy, może być łatwo wytworzony z amonjaku (którego syntetyczna fabryka ma stanąć w Polsce niebawem) i krajowego gipsu, występującego u nas w wielkich masach.

Te zatem dwa materjały glina i siarczan amonowy byłyby najbardziej racjonalnie dobranemi produktami wyjściowemi dla fabrykacji glinki w Polsce.

W tym też kierunku są prowadzone od paru lat prace w Chemicznym Instytucie Badawczym.

Chodzi o to, że siarczan amonowy pod wpływem ogrzewania ulega rozkładowi począwszy już od 150° $C$, przy jednoczesnem wydzielaniu amonjaku.

Ostateczny jednak rozkład, prowadzący do powstania kwaśnego siarczanu amonowego w myśl równania $(NH_4)_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NH_3$, następuje dopiero przy 357° $C$.

Jeżeli zmieszamy zatem glinę z siarczanem amonowym i będziemy ogrzewali do temp. 357° $C$ to w pierwszym rzędzie będzie powstawał kwaśny

siarczan amonowy, a ponieważ punkt topliwości kwaśnego siarczanu leży około 220° $C$, przeto oblewa on pyłki gliny i w ten sposób z łatwością wstępuje z nią w reakcję dając siarczan glinowy i amoniak.

$$Al_2O_3 . SiO_2+3NH_4HSO_4=Al_2(SO_4)_3+2SiO_2+3NH_3+3H_2O.$$

Utworzony siarczan glinowy wiąże się z siarczanem amonowym, który jeszcze nie przereagował i daje ałun glinowo-amonowy. Ałun taki już oddaje z trudnością resztę amonjaku i to dopiero przy wyższej temperaturze. Wysokie temperatury jednak wpływają bardzo ujemnie na amonjak w tym znaczeniu, że na skutek zbyt daleko idącego rozkładu siarczanu, następuje częściowe utlenienie amonjaku do $N$ względnie $NO$. Dlatego też powinno się poprzestać na doprowadzeniu tylko do powstania ałunu amonowo-glinowego, a nie dążyć do całkowitego odpędzenia amonjaku dla otrzymania siarczanu glinowego.

Masę wyprażoną gliny i siarczanu amonowego, zawierającą niemal całkowitą glinkę w formie ałunu, można przez umiejętne i stosowne prowadzenie ekstrakcji wyługować do tego stopnia, że około 97% glinki zawartej w glinie da się przeprowadzić do roztworu. Przez odpowiednią parokrotną krystalizację w atmosferze redukcyjnej, z roztworu tego można wyosobnić najzupełniej czyste kryształy ałunu przy zachowaniu zadowalającej wydajności.

Ałun amonowo-glinowy nie stanowi jednak wygodnego materjału przejściowego dla otrzymania glinki, staje się nim dopiero wówczas, gdy przez ogrzewanie roztworu ałunu w odpowiednich warunkach i przy zachowaniu stosownych ostrożności zamienimy go drogą hydrolizy na zasadową sól glinową. Zasadowy taki związek glinowy nie przedstawia już żadnych trudności do przeprowadzenia go na czysty tlenek glinowy.

Chemiczny Instytut Badawczy przeprowadził badania nad wszystkiemi szczegółami i fazami przebiegu wzmiankowanego procesu na skalę laboratoryjną i półtechniczną, a cechy charakterystyczne i zasadnicze zostały zgłoszone do ochrony patentowej.

Oprócz wyżej omawianej metody rozkładu gliny istnieją jeszcze takie, które stosują kwas siarkowy, kwas solny, lub też stosują rozkład elektrotermiczny.

Największą trudność przy przeróbce gliny stanowi usuwanie krzemionki i żelaza. Elektrotermiczne metody odpędzają krzemionkę przez oddestylowanie jej w piecach elektrycznych (Moldenhauer, Tone) najrozmaitszej konstrukcji. Niektóre z nich (Serpeck)[1]) dążą do jednoczesnego wytworzenia azotku glinu. Tych metod tutaj nie poruszam ponieważ na zbytek energji elektrycznej u nas liczyć nie możemy, a w metodach tych nie widać specjalnie uderzających korzystnych cech, przeto należałoby wypróbowanie ich pozostawić na dalszym planie, a energję elektryczną lepiej wykorzystać dla zaspokojenia całego szeregu innych potrzeb.

[1]) Serpek „Über Aluminiumnitrid und das Stickstoffproblem“ — Öst. Ch. Ztg. 16, 104.

### 3. Elektroliza.

W ten lub inny sposób uzyskany tlenek glinu podlega drugiemu procesowi, mianowicie elektrolizie [1]). Ta część fabrykacji opracowywana już od kilkudziesięciu lat nie przedstawia specjalnych trudności, a wymaga tylko taniego prądu elektrycznego.

Rozkład tlenku glinowego przeprowadza się w dużych, izolowanych elektrolizerach, o wymiarach w przybliżeniu 2.5 *m* × 1.5 × 0,75 *m*, wyłożonych dokładnie wewnątrz płytami węglowemi, tworzącemi jedną elektrodę, mianowicie katodę.

*Elektrolit.* Jako elektrolitu używa się stopionej mieszaniny kryolitu t. j. fluorku sodowo-glinowego, fluorku wapnia, oraz tlenku glinu. Składniki te miesza się w takim stosunku, ażeby otrzymać roztwór o punkcie topliwości około 950$^0$ *C* i o ciężarze gatunkowym niższym aniżeli ciężar gatunkowy płynnego glinu.

Temperaturę kąpieli w ten sposób sporządzonej, podtrzymuje się dzięki oporowi jaki stawia płynny elektrolit, przechodzącemu stałemu prądowi elektrycznemu.

Część prądu zużywa się na rozkład tlenku glinu za pośrednictwem fluorku glinowego. Wydziela się przy tem glin w postaci stopionej, a zbierając się na dnie w coraz większej ilości zostaje od czasu do czasu spuszczany.

Anody węglowe stanowią duże bloki w postaci sześcianów o krawędzi około 30 cm., zawieszone na miedzianych sztabach.

Gęstość prądu oraz odległość elektrod od powierzchni metalu reguluje się według potrzeb ruchu.

Na ogół zużycie elektrod przy umiejętnem i racjonalnem obchodzeniu się nie jest zbyt duże.

*Kryolit noturalny.* Kryolit, który w tej fazie procesu odgrywa główną rolę występuje w postaci naturalnej tylko w Grenlandji, a zatem pod tym względem niemal wszystkie kraje są jednakowo upośledzone.

*Kryolit sztuczny.* Na skutek zanieczyszczeń jakie zawiera zazwyczaj naturalny kryolit i które wprowadza ze sobą do elektrolitu, coraz częściej używa się kryolitu sztucznego. Sporządza się go z siarczanu glinu oraz fluorku wapnia, który jest znacznie bardziej rozpowszechniony na powierzchni ziemi niż kryolit. Kryolit sztuczny otrzymuje się też z soli sodowej kwasu krzemo-fluoro-wodorowego. Mniej więcej 10% kryolitu zużywa się w stosunku do przerobionej glinki.

*Elektrolityczna rafinacja Al.* W ostatnich czasach ujawniła się tendencja otrzymywania b. czystego glinu przez rafinację elektrolityczną glinu surowego

---

[1]) Borchers „D. elektrische Öfen".
Borchers „Aluminium"..

(stopów glinowych), zanieczyszczonego czy to metalami ciężkiemi, czy też tlenkami [1]).

Zasadniczą myślą jest wykorzystanie niskiego ciężaru gatunkowego glinu, oraz różnicy w napięciach rozkładczych pomiędzy szlachejniejszemi metalami ciężkiemi, a glinem.

Urządzenie pomyślane jest następująco: surowy glin stopiony wprowadza się od spodu do elektrolizerów, nieco inaczej zbudowanych aniżeli poprzednio omówione, i tutaj masę poddaje się elektrolizie pomiędzy elektrodami węglowemi. Jako elektrolit pośredniczący może być stosowana mięszanina stopionych fluorków np. $BaF_2$. $NaF$, $CaF_2$, $AlF_3$, $MgF$. Ciężkie metale, oraz zanieczyszczenia cięższe od glinu opadają na dno, skąd od czasu do czasu zostają usuwane, natomiast lekki glin oczyszczony wędruje ku górze.

Elektroliza jest prowadzona w ten sposób, ażeby umożliwić cienkiej warstewce glinu zestalenie się na powierzchni i utworzenie powłoki ochronnej dla płynnego glinu, znajdującego się pod nią. Taki czysty już glin odpuszcza się górnym otworem.

Rozwiązanie zadawalające tego problemu będzie dużym krokiem naprzód, gdyż wówczas umożliwi się stosowanie nie tak chemicznie czystych materjałów surowych jak tego wymaga się dzisiaj, a otrzymany skutkiem tego, nieco zanieczyszczony surowy metal, będzie można rafinować według powyższej metody szematycznie przedstawionej.

### 4. Możliwość produkcji glinu w Polsce.

Jeżeli teraz zechcemy się zastanowić nad możliwością produkcji aluminjum w Polsce, to musimy przedewszystkiem wziąć pod uwagę fakt, że fabrykacja tego metalu rozpada się na dwa zupełnie niezależne od siebie przemysły. Mianowicie:

1) na fabrykację tlenku glinu (glinki) z surowców, oraz

2) na fabrykację aluminjum z chemicznie czystej glinki przez elektrolizę.

Co się tyczy istnienia fabryki aluminjum, otrzymywanego z gotowej czystej glinki, to niewątpliwie mamy wszelkie warunki po temu, ażeby taką fabrykę postawić, uruchomić i ekonomicznie prowadzić.

Mamy mianowicie lub możemy mieć energję elektryczną czy to opartą o siłę wodną, czy też o węgiel. Cena energji nie przekroczy 2.5 gr. za K. W. godz. według zdania elektrotechników, a to już pozwoli na ekonomiczną elektrolizę glinki.

Mamy zaczątki fabryki elektrod, oraz mamy znakomity materjał na elektrody pod postacią koksu naftowego. Metody samej elektrolizy są łatwe, a patenty przeważnie wygasłe, więc fachowców z miejscowych sił wyrobić sobie w krótkim czasie nietrudno.

---

[1]) Ang. Pat. 324488
Deut. Anm. 41215 — 1926 i szereg innych.

Wreszcie i to jest może najważniejsze, nasze zapotrzebowanie na *Al* jest stosunkowo niewielkie, gdyż około 500 ton rocznie, a uwzględniając wzrost konsumcji, można przyjąć na najbliższy okres 1000 ton rocznie. Na tak małą produkcję sama elektrolityczna fabryka aluminjum z czystej gotowej glinki, może się jeszcze opłacić [1]).

Widocznem stąd jest, że przez prowadzenie specjalnej polityki celnej, mianowicie przez podniesienie, być może nieznaczne stawek na gotowy glin, a czasowe faworyzowanie dowozu czystego tlenku glinowego, istnienie takiego przemysłu byłoby najzupełniej zapewnione.

Co się zaś tyczy fabrykacji tlenku glinowego to rzecz przedstawia się nieco odmiennie.

Na rentowność takiego przedsiębiorstwa wpływałby cały szereg czynników. W pierwszym rzędzie rozmiary produkcji zakładu. Poniżej pewnego minimum fabrykacja glinki z bauxitu zupełnie się nie opłaca. To minimum jednak leży o wiele wyżej aniżeli najbardziej nawet przeszacowana zdolność naszej konsumcji aluminjum i związków aluminjowych. Drugim czynnikiem są koszta transportu surowca, jeżeli przyjmiemy jako produkt wyjściowy bauxit. Bauxit musielibyśmy sprowadzać bądź z Francji (fracht lądowy i morski) bądź też z Włoch lub Rumunji skąd jest wprawdzie bliżej nieco, ale zato materjał w gorszym gatunku. Wreszcie na całym świecie są czynione duże wysiłki we wszelkich kierunkach, ażeby umożliwić otrzymywanie glinki z każdego surowca i wysiłki te muszą doprowadzić wcześniej czy później do pozytywnych rezultatów, gdyż wskazówki po temu już mamy, w tworzących się co pewien czas zagranicą towarzystwach z bardzo dużemi nawet kapitałami, dla próbnych eksploatacji czy to leucytu czy to gliny.

Pozatem jesteśmy w stadjum opracowywania własnej metody produkcji tlenku glinowego, która jak z dotychczasowych danych można osądzić, będzie mogła konkurować z czystym sprowadzanym tlenkiem glinowym, a w najgorszym razie zapewni nam produkcję tego materjału dla fabryki elektrolitycznej w okresach wojennych.

Za realnością projektu oparcia narazie fabryki aluminjum o czysty tlenek glinowy sprowadzany z zagranicy przemawia między innemi fakt cytowany przez fachowe pisma amerykańskie, że np. niektóre fabryki aluminjum we Francji nie produkują samo dla siebie glinki, lecz przeciwnie sprowadzają czystą glinkę z Niemiec.

Więc i we Francji kalkuluje się lepiej opłacanie podwójnego frachtu aniżeli przerabianie u siebie bauxitu na niezbyt wielką skalę. Do Niemiec musi być bowiem dostarczony francuski bauxit do przeróbki a gotowe $Al_2O_3$ sprzedane z powrotem przemysłowcom francuskim.

[1]) Szereg dat statystycznych przytacza inż. Łoskiewicz w artykule „Czy stworzenie przemysłu glinowego w Polsce jest możliwe“ Przegląd Górniczo-Hutniczy Nr. 15, 1926 str. 565.

Pragnąc zatem możliwie szybko zrealizować u nas problem aluminiowy z uwzględnieniem kalkulacji przemysłowej i ekonomji, a jednocześnie z zachowaniem pewnych celów i widoków ogólnopaństwowych, musimy postępować etapami.

I tak pierwszym etapem powinno być bezzwłoczne utworzenie fabryki aluminjum z glinki czystej importowanej, fabryki obliczonej na produkcję około 1000 ton metalu rocznie, budowanej z takim założeniem oczywiście, ażeby można było ją w łatwy sposób rozszerzyć w uwzględnieniu dalszego wzrostu konsumcji.

Równoległe jednak muszą być wykończone i doprowadzone do zupełnej precyzji metody produkcji glinki z krajowych surowców.

Drugim etapem będzie wybudowanie fabryki glinki, według własnych metod i opartej o własne surowce, t. j. o glinę lub kaolin, która zależnie od tego w jakim stopniu okaże się ekonomiczną na wielką skalę, albo w zupełności wyruguje zagraniczny tlenek glinowy, albo też będzie tylko pomocniczo dostarczała półproduktu.

Przy rozważaniu problemu rentowności glinki z gliny musi być jednak zawsze brany pod uwagę fakt, że jest to dwukrotnie uboższy surowiec odnośnie do zawartości $Al_2O_3$ (60% wobec 30%) i że po wypracowaniu nawet bardzo ekonomicznej przeróbki gliny pierwszym doraźnym skutkiem będzie obniżenie cen bauxitu i tym sposobem znów utrudniona zostanie sprawa konkurencji.

Z drugiej jednak strony należy mieć na uwadze, że dobre bauxity zawierają dużo żelaza obok minimalnych ilości krzemionki, dobre gliny natomiast dużo krzemionki obok minimalnych ilości żelaza. Pozostaje zatem jeszcze kwestja otwarta i nadająca się do opracowania technologicznego, czy nie udałoby się znaleźć sposobu, któryby pozwolił na tańszej drodze usunąć krzemionkę z gliny, aniżeli dotychczasowe metody pozwalają na usuwanie żelaza z bauxitu.

---

JAN ZAWIDZKI.

# INSTYTUT BADAŃ FIZYCZNYCH I CHEMICZNYCH W TOKYO.

Podczas wojny europejskiej powstało w Japonji stowarzyszenie (corporation), które w marcu 1917 r. założyło „Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo" z kapitałem zasobowym 6,228.700 yen, równoważnym 16,140.000 fr. w złocie. Kapitał ten powstał z daru cesarskiego w wysokości 1,000.000 yen, z subwencji państwowej w kwocie 2,000.000 yen oraz z ofiar różnych instytucyj i osób w łącznej sumie 3,228.700 yen.

Instytut ten ma za zadanie prowadzenie badań naukowych w dziedzinie fizyki i chemji oraz stosowanie wyników tych badań w przemyśle i rolnictwie. Ponadto posiada on własne warsztaty, wyrabiające precyzyjne przyrządy i aparaty, służące do wykonywania pomiarów i badań fizyczno-chemicznych.

Instytut zajmuje plac o powierzchni 40.000 metr. kw., na którym wznosi się 11 większych i mniejszych budynków. W budynkach tych mieści się 18 laboratorji badawczych, hale do przeprowadzania badań w skali pół-fabrycznej, różne warsztaty i t. p. Pozatem należą jeszcze do Instytutu 3 laboratorja w uniw. w Tohoku, jedno w uniw. w Tokyo oraz 2 w uniw. w Kyoto. Razem przeto obejmuje Instytut 24 laboratorja badawcze naukowe, noszące nazwy ich kierowników.

Na czele poszczególnych pracowni stoją wybitni japońscy fizycy i chemicy, w przeważnej części profesorowie uniwersyteccy. Z nazwisk bardziej znanych na kontynencie europejskim wymienię z pośród fizyków następujące: Hantaro Nagaoka, uczeń lorda Kelvina, prof. fizyki teoretycznej w uniw. w Tokyo, znany szerzej ze swych badań nad zjawiskami magnetycznemi, magneto-optycznemi, budową elektronową atomów i t. p. Dalej Kotaro Honda, autor kilku podręczników fizyki oraz stukilkudziesięciu cennych prac doświadczalnych nad zjawiskami ferro-magnetycznemi żelaza, stali, niklu, stopów metalicznych i t. d. Z pośród chemików bardziej znanymi są Kikunae Ikeda, fizyko-chemik, uczeń Van't Hoffa i Wilhelma Ostwalda, który ogłosił szereg prac z dziedziny kinetyki chemicznej. Następnie Umetaro Suzuki, prof. chemji rolnej, znany z prac nad enzymami i fermentami; wreszcie Riko Majima, prof. chemji organicznej w uniw. w Sendai, autor rozległych badań nad lakiem japońskim i jego składnikami chemicznemi.

Kierownikom poszczególnych zakładów pozostawiono zupełną swobodę w wyborze opracowywanych przez nich tematów i zagadnień, swobodę idącą tak daleko, że niejednokrotnie fizycy prowadzą badania chemiczne i odwrotnie, chemicy wykonywują pomiary fizyczne.

Do początku roku 1926 wykonano w Instytucie 170 naukowych prac badawczych ogłoszonych drukiem, a nadto wypracowano szereg wynalazków i udoskonaleń technicznych, na które uzyskano 103 patenty krajowe oraz 21 patentów zagranicznych. Prace naukowe, dokonywane w Instytucie są ogłaszane w językach europejskich (angielskim, niemieckim i francuskim) we własnych wydawnictwach Instytutu, mianowicie w „The Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research“, których ukazało się dotychczas 76 zeszytów, oraz w „The Report of the Institute of Physical and Chemical Research“, stanowiących 5 poważnych tomów.

Prace dotychczas wykonane dotyczą przeważnie zagadnień czysto teoretycznych, głównie z dziedziny fizyki oraz chemji fizycznej. W laboratorjach fizycznych T. Takamine, M. Kimura i H. Nagaoka pracowano przeważnie nad spektrokopją, a u T. Nishi nad elektrooptyką. W zakładach

chemji fizycznej badano u S. Iimori zagadnienia z dziedziny fotochemji i fotokinetyki, u F. Ishikawa równowagi chemiczne w układach niejednorodnych, u Y. Ishida chemję i fizykę elektronów, u K. Honda fizykochemję stali i innych stopów metalicznych, u M. Katayama stosunki prężności par, u S. Nishikawa rentgeenografję kryształów i t. d. Co się tyczy innych działów chemji, to w zakładzie I. Wada studjowano metody chemji analitycznej, w zakładzie B. Kubota chemję związków aromatycznych oraz zjawiska katalizy w procesach organicznych, u R. Majima prowadzono badania nad barwnikami organicznemi, a u U. Suzuki nad procesami fermentacyjnemi oraz nad witaminami.

Studjowaniem procesów technologicznych zajmowały się specjalnie tylko nieliczne pracownie. I tak u K. Ikeda badano bitumy i gazy ziemne, u M. Okochi fizykę procesów technicznych, u G. Kita — zajmowano się tłuszczami, a u T. Suzuki — paliwem i cementami.

Uzyskane ochrony patentowe dotyczyły bardzo różnorodnych wynalazków i udoskonaleń technicznych jak np.: sposobu wiązania azotu metodą cyanową, metod ekstrakcji gazoliny z gazów ziemnych, sposobów otrzymywania węgla aktywnego, otrzymywania acetylo-celulozy rozpuszczalnej w acetonie, rozczepiania tłuszczy zapomocą lipaz, eksrakcji witamin z produktów roślinnych i t. p. i t. p.

Jak już wspomniano, Instytut rozporządza 11-ma gmachami, których budowę rozpoczęto w r. 1918, a ukończono w r. 1925. Sumaryczne koszta wzniesienia tych budowli wyniosły 4,071.000 yen, z czego przypadło na kupno placu 494.000 yen, na wzniesienie murów 1,610.000 yen, oraz na wewnętrzne urządzenie pomieszczeń (gaz, woda, światło, ogrzewanie, maszyny, umeblowanie i t. p.) — 1,967.000 yen.

Budżet dochodów i wydatków Instytutu na rok 1926 przedstawiał się w sposób następujący:

| Dochody: | | Wydatki: | |
|---|---|---|---|
| 1. Subsydjum rządowe . . . | 250.000 yen | 1. Koszta administracyjne . . | 45.728 yen |
| 2. Procenty z kapitałów . . | 127.000 „ | 2. Płace i wynagrodzenia . . | 386.776 „ |
| 3. Dochody z własnych przedsiębiorstw . . . . . . | 488.000 „ | 3. Koszta prac badawczych i technicznych . . . . . | 428.952 „ |
| 4. Inne dochody . . . . . . | 26.456 „ | 4. Pozostałość . . . . . . . | 30.000 „ |
| w sumie . . | 891.456 yen | w sumie . . | 891.456 yen |

W kosztach prowadzenia prac główne pozycje stanowiły wydatki na materjały (182.000), przedmioty zużycia (81.132), opał, elektryczność i gaz (48.900), narzędzia i przyrządy (45.000), druk publikacyj (25.000) oraz zakup książek i czasopism (15.000).

Co się tyczy organizacji samego Instytutu, to jest on utrzymywany i prowadzony przez specjalną korporację (stowarzyszenie) liczące 177 członków. Na czele tego stowarzyszenia stoi jako prezydent-książe Hiroyasu

Fushimi, jako wice-prez. — wice-hr. Yei-ichi Shibusawa, jako naczelny dyrektor — wice-hr. Masatoshi Okochi oraz 14 poszczególnych dyrektorów, pomiędzy którymi figurują wice-ministrowie oświaty oraz przemysłu i handlu, a nadto różni wice-hrabiowie i baronowie.

---

Powyższe informacje o Japońskim instytucie badań fizycznych i chemicznych nastręczają mimowoli szereg uwag i refleksyj nad naszemi stosunkami naukowemi.

Japonja nie może się uskarżać na brak wyższych zakładów naukowych, wzorowanych przeważnie na analogicznych zakładach europejskich. Posiada ona bowiem 4 państwowe uniwersytety liczące około 11.000 studentów, pozatem 6 uniwersytetów prywatnych, a nadto 5 państwowych wyższych szkół medycznych, 2 państwowe wyższe szkoły handlowe oraz 1 państwową wyższą szkołę rolniczą. Czyni to razem 18 szkół akademickich na 56 miljonów ludności, co liczbowo odpowiada mniej więcej naszym stosunkom, bowiem na 28 miljonów ludności posiadamy 10 państwowych szkół akademickich oraz 3 prywatne szkoły wyższe. Tem niemniej pracownie fizyczne i chemiczne pomienionych uczelni japońskich widocznie nie zaspokajały w należytej mierze aktualnych potrzeb państwa i kraju, skoro rząd i społeczeństwo uznało za wskazane i pożądane utworzenie specjalnego instytutu, poświęconego wyłącznie tylko twórczej pracy naukowej w dziedzinie fizyki i chemji oraz ich zastosowań praktycznych.

Ale też Japonja dokonała w okresie wojny światowej oraz w następnych latach powojennych doniosłego dzieła stworzenia własnego — rodzimego przemysłu chemicznego, który już obecnie zaspokaja w znacznym stopniu wewnętrzne zapotrzebowanie kraju. Mianowicie z danych, przytoczonych w cennem dziele E. Obst'a „England, Europa und die Welt, Berlin 1927“, wynika, że Japonja w danej chwili zaspokaja własnemi wyrobami 50 do 70% wewnętrznego zapotrzebowania barwników syntetycznych oraz przeszło 70% zapotrzebowania ługów i soli amonowych. Zaś fabrykację kwasów siarkowego, azotowego oraz octowego rozwinęła tak potężnie, że z dotychczasowego odbiorcy i konsumenta tych produktów stała się ich eksporterem. Według zestawień Greilinga (Wirtschaftsdienst, 1926, str. 1166) Japonja importowała w latach od 1910 do 1914 corocznie produktów chemicznych za 20,2 miljonów dolarów, wywożąc jedynie tylko kamforę. Po upływie lat 10-ciu import chemikalji do Japonji pozostał prawie na tym samym poziomie, bowiem w r. 1924 wartość jego wynosiła 20,7 miljonów dol., podczas gdy eksport produktów chemicznych wzrósł od 0 do 7,5 milj. dol., nie licząc wywozu kamfory i jej przetworów, przedstawiającego wartość 8 milj. dol.

---

Japoński Instytut badań fizycznych i chemicznych powstał w jakieś pół roku po utworzeniu przez prof. Ignacego Mościckiego, obecnego prezydenta Rzeczypospolitej, spółki z ograniczoną poręką „Metan", mającej za zadanie stworzenie stałej pracowni dla eksperymentalnych prac twórczych w dziedzinie przemysłu chemicznego. Po sześcioletniem istnieniu spółka „Metan" przekształciła się w r. 1922 na „Chemiczny Instytut Badawczy", który dopiero z końcem ubiegłego roku zyskał pierwsze własne pomieszczenie na Żoliborzu. Dzięki wydatnemu poparciu ze strony Górnośląskiego Związku Górniczo-Hutniczego oraz analogicznego Związku Krakowsko-Dąbrowskiego — Instytut zdobył również wydatniejsze środki materjalne, które mu pozwolą rozwinąć swą dotychczasową działalność na szerszą skalę.

Wśród założycieli i mecenasów Instytutu Japońskiego widnieją całe szeregi nazwisk osób, należących do najwybitniejszych przedstawicieli tamtejszej arystokracji rodowej. Na liście członków Polskiego Instytutu Badawczego nie spostrzegliśmy ani jednego przedstawiciela naszej arystokracji rodowej, — bowiem w tych sferach naszego społeczeństwa zainteresowanie się sprawami nauki i jej rozwoju w kraju jest bardzo małe.

Lecz niedość tego. Nawet wówczas, gdy wyjątkowo zdarzy się wśród naszej arystokracji tak wspaniałomyślny mecenas nauki, jak np. p. hr. Bohdan Hutten-Czapski, który za życia ofiarował swe dobra rycerskie Smogulec Uniwersytetowi oraz Politechnice Warszawskiej wyłącznie na cele badań naukowych, — to i wtedy własny rząd, posiadający przecież w Ministerstwie W. R. i O. P. specjalny Wydział Nauki, czyni szereg formalnych utrudnień, uniemożliwiających wprowadzenie w życie tej wprost królewskiej fundacji!

Ale pójdźmy dalej w naszych porównaniach. Japoński Instytut badań fizycznych i chemicznych jest stale dotowany przez rząd roczną kwotą 250.000 yen, odpowiadającą 1,126.000 obecnych złotych polsk. Polski Badawczy Instytut Chemiczny otrzymuje tylko od Ministerstwa Przemysłu i Handlu niewielkie stałe subsydjum w wysokości 70.000 zł. p.

Wobec tego należałoby przypuszczać, że badania fizyczne i chemiczne są w Państwie Polskiem w inny sposób w należytej mierze subwencjowane. Czy istotnie tak się sprawa ta przedstawia, przekona nas pobieżny rzut oka na dane liczbowe, zaczerpnięte z urzędowych „Preliminarzy Budżetowych Rzeczypospolitej Polskiej". Mianowicie z preliminarzy tych okazuje się, że na utrzymanie wszystkich laboratorji, pracowni i zakładów doświadczalnych oraz seminarji w 10 szkołach akademickich (z pominięciem Akad. Sztuk Piękn.) preliminowano:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| w roku: | 1924 | 1925 | 1926 | 1927 |
| złotych: | 2,210.000 | 3,189.000 | 2,720.000 | 1,980.000 |

A że w roku 1925 z ogólnej kwoty 3,189.000 zł. p. przypadało na wszystkie pracownie fizyczne i chemiczne około 534.000 zł. p., przeto na

r. 1927 kwota ta wyniesie nie więcej nad 332.000 zł. p. Otóż rząd japoński wydatkuje na jeden tylko Instytut badań fizycznych i chemicznych kwotę odpowiadającą 1,126.000 zł. p., czyli sumę prawie cztery razy większą od dotacji wszystkich naszych pracowni fizycznych i chemicznych. Przytem nie należy zapominać, że głównym celem i zadaniem pracowni fizycznych i chemicznych Szkół Akademickich jest nauczanie młodzieży i że wobec tego z sum preliminowanych na utrzymanie tych pracowni zużywa się conajmniej 80 do 90 % na potrzeby ćwiczeń elementarnych, wykonywanych ze studentami. Zatem na prace badawcze w dziedzinie fizyki i chemji rząd nasz łoży corocznie nie więcej nad 40.000 do 80.000 zł. p. — czyli kwotę wprost śmiesznie małą, będącą drobnym ułamkiem tego, co książe Monaco wydatkuje na jeden Instytut Oceanograficzny.

A przecież nie należy zapominać o tem, że rozwój naszego przemysłu chemicznego, że potęga ekonomiczna i militarna państwa, zarówno jak bezpieczeństwo jego granic — zależy i zależeć będzie w znacznej mierze od tego, czy zdołamy zawczasu stworzyć własne potężne ogniska twórczej pracy naukowej, czy zdołamy należycie wykształcić dostatecznie liczne zastępy inżynierów, techników, — a przedewszystkiem twórczych chemików, — którzy w nagłej potrzebie państwowej mogliby skutecznie wesprzeć swą wiedzą fachową zastępy naszej dzielnej armji!

Czas wielki by po ośmiu latach nieudolnych prób i poczynań, stanęli nareszcie u steru naszego szkolnictwa wyższego ludzie, zdający sobie należycie sprawę z tego czem są, a czem winny być nasze uczelnie akademickie, — jakiemi są istotne cele i zadania w stosunku do społeczeństwa oraz do państwa.

Obecne stałe topnienie kwot preliminowanych na utrzymanie pracowni szkół akademickich, ich spadek z przeszło 3 miljonów złotych pełnowartościowych w r. 1925 do niespełna 2 miljonów złotych zdeprecjonowanych w r. 1927, — nie dowodzi tego by Departament Nauki i Szkół Wyższych zdawał sobie należycie sprawę z istotnych potrzeb „Nauki Polskiej"!

---

W. LEŚNIAŃSKI.

# OKREŚLENIE WARTOŚCI OPAŁOWEJ GAZÓW ZIEMNYCH.

W nawiązaniu do notatki p. t. „Określenie wartości opałowej gazu ziemnego na podstawie wyników analizy" [1]) pragnę podać jeszcze niektóre uzupełnienia i wyjaśnienia.

[1]) W. Leśniański i K. Katz, Przemysł Chem. **11**, 134 (1927).

Wzory wyprowadzone w cytowanej publikacji dla wartości opałowych gazu ziemnego (mianowicie wzory 9 i 10 na str. 138) zawierają obok oznaczanych przy rozbiorze wielkości $p$ i $w$, także wielkość $V$, którą trzeba wyliczyć z osobnego równania:

$$V=22568-203.\frac{p}{w}$$

Równanie to wyraża w przybliżeniu zależność wielkości $V$ od stosunku $p:w$, a zostało wyprowadzone dla prostej, łączącej punkty odpowiadające metanowi i butanowi w układzie spółrzędnych $V$ i $\frac{p}{w}$. Wyliczone z tego równania wartości $V$ dla czystych węglowodorów szeregu nasyconego są dostatecznie zgodne z rzeczywistemi, wyprowadzonemi jako ilorazy ciężarów cząsteczkowych przez rzeczywisty ciężar właściwy danego homologu. Zgodność wyliczeń wynika z następującego zestawienia:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| dla $CH_4$ | oblicza się $V=22366$ | zamiast 22366 | stąd | $\Delta=0$ |
| $C_2H_6$ | 22160 | 22156 | | +4 |
| $C_3H_8$ | 21947 | 21814 | | +133 |
| $C_4H_{10}$ | 21736 | 21735 | | +1 |

Zatem najwyższe odchylenie (u propanu) wynosi +0·6%.

Jeszcze prostsze wzory ostateczne można uzyskać wówczas, gdy zamiast rozpatrywać funkcję $V=f\left(\frac{p}{w}\right)$ ustalimy równanie funkcji $\frac{1}{V}=f\left(\frac{p}{w}\right)$. Wprowadzając w skład spółrzędnych $\frac{1}{V}$ i $\frac{p}{w}$ wartości odpowiadające czterem najniższym członom szeregu węglowodorów nasyconych otrzymujemy cztery punkty, nie leżące ściśle na jednej prostej, lecz i tutaj odchylenia nie są wielkie. Celem ustalenia przybliżonej funkcji wyrażającej zależność obu wielkości dla czterech pierwszych homologów wyprowadzamy najpierw szereg równań prostych łączących dwa punkty odpowiadające dowolnej parze węglowodorów $C_xH_{2x+2}$ i $C_yH_{2y+2}$:

$$\frac{1}{V}=\frac{V_x-V_y}{V_p(y\,.\,V_x-x\,.\,V_y)}\cdot\frac{p}{w}+\frac{y-x}{y.V_x-x.V_y}$$

Pod uwagę wzięto następujące trzy pary węglowodorów: $CH_4$ i $C_2H_6$, $CH_4$ i $C_3H_8$ oraz $CH_4$ i $C_4H_{10}$, pominięto zaś kombinacje etanu z propanem lub butanem, jak również propanu z butanem, co może być usprawiedliwione tym faktem, że metan występuje stale jako główny składnik gazów ziemnych. W ten sposób otrzymuje się spółczynniki równań dla trzech prostych, a biorąc z nich średnią arytmetyczną dostaje się równanie przybliżone:

$$\frac{1}{V}=0{,}0000004615\,.\frac{p}{w}+0{,}0000442688$$

Przez wprowadzenie tej wartości do wzorów (9) i (10), podanych w cytowanej publikacji upraszczamy je do postaci następujących:

(11) $$Q=71{\cdot}512\ p+23{\cdot}598\ w+30{\cdot}48\ h+30{\cdot}35\ c$$

(12) $$Q'=66{\cdot}651\ p+18{\cdot}857\ w+25{\cdot}71\ h+30{\cdot}35\ c$$

Zastosowanie tych wzorów do czystych węglowodorów daje odchylenia bardzo nieznaczne w wartościach opałowych, jak to uwidacznia zestawienie:
dla $CH_4$ +0·01% $C_2H_6$ +0·05% $C_3H_8$ −0·04% $C_4H_{10}$ +0·12%

Prócz przytoczonego sposobu wyprowadzenia wzorów dla wyliczenia wartości opałowych można dojść do celu na podstawie cokolwiek prostszego rozumowania. Należy mianowicie znaleść zależność funkcyjną między wartością opałową poszczególnych czystych węglowodorów, $Q_a$, $Q_b$ i t. d. względnie $Q'_a$, $Q'_b$ i t. d. a stosunkiem $p:w$, celem ustalenia równania dla 100%-owych węglowodorów [1]):

$$Q=a\,.\,\frac{p}{w}+b$$

Zakładając, że:

$$Q_x=1000\,.\,\frac{W_x}{V_x}\ \text{zaś}\ p_x=100\,.\,\frac{V_p}{V_x}$$

gdzie $W_x$ oznacza cząsteczkowe ciepło spalenia węglowodoru $C_xH_{2+2}$, $V_x$ jego objętość cząsteczkową, a $V_p$ objętość cząsteczkową $CO_2$, otrzymujemy obydwa spółczynniki równania prostej, łączącej punkty odpowiadające wartościom $Q$ względnie $\frac{p}{w}$ dla pary węglowodorów $C_xH_{2x+2}$ i $C_yH_{2y+2}$:

$$a=\frac{1000}{V_p}\,.\,\frac{V_x\,.\,W_y-V_y\,.\,W_x}{y\,.\,V_x-x\,.\,V_y}$$

$$b=\frac{1000}{V_x}\,.\left(W_x-\frac{V_x\,.\,W_y-V_y\,.\,W_x}{y\,.\,V_x-x\,.\,V_y}\right)$$

Spółczynniki $a'$ i $b'$ dla dolnych wartości opałowych otrzymamy wstawiając oczywiście zamiast $W$ wartości $W'_x=W_x-(x+1)\,.\,q$, gdzie $q$ oznacza cząsteczkowe ciepło parowania wody. Spółczynniki równania wyliczyć można znowu dla tych samych trzech par węglowodorów, co poprzednio, wstawiając najbardziej wiarygodne wartości $W_x$ i $V_x$, według danych literatury.

Ponieważ wzór

$$Q=a\,.\,\frac{p}{w}+b$$

odnosi się do czystych węglowodorów, czyli dla $w=100$, przeto dla gazów technicznych, posiadających domieszki niewęglowodorowe, musi być użyty wzór:

$$Q=\frac{a}{100}\,.\,p+\frac{b}{100}\,.\,w$$

Opierając się na poprzednio przytoczonych datach [2]) otrzymujemy jako

---

[1]) Myśl tę poruszył w nieco odmiennej formie W. Wiśniowski w grudniowym zeszycie miesięcznika: „Przemysł Naftowy" **1**, 254 (1926).

[2]) Loco cit. str. 137 i 138.

czynniki równań ostatecznych liczby bardzo zbliżone do podanych w wzorach (11) i (12), mianowicie:

$$0{\cdot}01 . a = 71{\cdot}467 \qquad 0{\cdot}01 . b = 23{\cdot}710$$
$$0{\cdot}01 . a' = 66{\cdot}606 \qquad 0{\cdot}01 . b' = 18{\cdot}965$$

a wyliczone na tej zasadzie wartości opałowe są również bardzo bliskie rzeczywistych. Odchylenia dolnych wartości opałowych wynoszą tu n. p. dla $CH_4 + 0{\cdot}08\%$, $C_2H_6 + 0{\cdot}06\%$, $C_3H_8 - 0{\cdot}06\%$, $C_4H_{10} + 0{\cdot}09\%$.

Wyprowadzone w ten sposób wzory (11) i (12) mogą oddać usługi tam, gdzie bezpośredni ścisły pomiar kalorymetryczny nie jest możliwy. Należy jednak pamiętać, że wartości tak uzyskane odnoszą się tylko do pobranej małej próbki gazu, która nie zawsze może reprezentować przeciętny skład gazu pobieranego z rurociągu w dłuższym okresie czasu. Do pewnego stopnia potwierdzają to wyniki doświadczalne przytoczone w poprzednim artykule [1]), gdzie największą zgodność między wyliczoną wartością opałową a znalezioną eksperymentalnie znajdujemy w drugiem oznaczeniu kalorymetrycznem, jeśli się uwzględni, że do analizy pobrano próbkę gazu właśnie bezpośrednio przed wykonaniem drugiego z kolei pomiaru kalorymetrem Junkersa.

Politechnika lwowska. Zakład Technologji chem. III.

---

WITOLD HENNEL.

# O LUMINOGRAFJI.

Luminografją nazywa prof. Vanino [2]) wprowadzoną przez siebie do techniki fotograficznej metodę posługiwania się kartonami świecącemi, jako źródłem światła.

Kartony świecące są to papiery nasycone preparatami analogicznemi do powszechnie znanych farb świecących, używanych np. do zegarków; podstawą ich są tak zwane masy Balmaina, siarczek cynku świecący — blenda Sidota etc. Wyrabiane są przemysłowo [3]), a ich istota nie wchodzi w zakres niniejszego artykułu.

Typowym przykładem procesu luminograficznego jest kopjowanie odbitek

---

[1]) Loco cit. str. 140.

[2]) Beitrag zur Kenntniss der Luminographie Prof. Dr. L. Vanino u Dr. S. Rotschild Ch. Ztg. **49**, 545.

Zur Anwendung der Sidotischen Blende in der Luminographie L. Vanino u. A. Menzel. Ch. Ztg. **50**, 225.

Die Verwendung des Gaslichtpapiers in der Luminographie L. Vanino u. A. Menzel. Ch. Ztg. **50**, 651.

[3]) Dostarczają firmy „Alchemia“ Wiedeń I. Renngasse 6 i Gamber Diehl & Co. Heidelberga, Hauptstrasse 107.

z negatywów fotograficznych przez ułożenie kartonu świecącego, negatywu i papieru bromosrebrnego w jakiejkolwiek prasie, lub zwykłej ramce do kopjowania na przeciąg czasu, potrzebny do naświetlenia papieru światłem, które wydziela karton.

Karton może być wielokrotnie używany, ponieważ krótkie wystawienie go na światło przywraca mu własność świecenia.

Światło kartonów luminograficznych jest bardzo słabe — reaguje na nie tylko czuła emulsja bromosrebrna. Intensywność jego maleje w miarę czasu upływającego od chwili naświetlenia, dzięki czemu przedłużanie czasu ekspozycji po za pewną wielkość dla naświetlenia mniej wrażliwej kliszy, lub papieru staje się już nie celowem.

Inaczej mówiąc ilość energji fotochemicznej, którą karton jest w stanie akumulować przy naświetlaniu jest ograniczona.

Wobec tego można stosować do luminografji tylko taki gatunek emulsji światłoczułej, który ta ilość światła jest w stanie wyświetlić. Papiery chloro-bromosrebrne, czyli tak zwane „gazowe“ do luminografji się nie nadają.

Wydaje się nieprawdopodobnem, aby użycie bardzo słabo świecących kartonów, mogło mieć przewagę nad posługiwaniem się lampą elektryczną przy robieniu rozmaitych odbitek, diapozytywów i powiększeń głównie dlatego, że intensywność naświetlenia lampą nie jest niczem ograniczona, gdyż jest wprost proporcjonalna do czasu naświetlania.

Jako jedną z najważniejszych zdobyczy luminografji, podaje Vanino sposób sporządzenia fotografji rycin z książek i czasopism bez użycia aparatu, nawet wtedy, gdy druga strony karty jest zadrukowana. A jednak to samo daje się wykonać bez luminografji.

Stale posługuję się w tym celu bardzo prostym sposobem fotograficznym, aż tak prostym, że nigdybym nie miał zamiaru go publikować, gdyby nie istniała w literaturze chemicznej metoda luminografji.

Mając sposobność wypróbowania luminografji w zastosowaniu do tego celu przekonałem się, że używanie płyt świecących stanowi tylko niepotrzebną komplikację, bowiem niesłychanie przedłuża czas ekspozycji i jak wyżej zaznaczyłem wymaga bardzo czułej emulsji bromosrebrnej, z którą pracować można tylko w ciemni fotograficznej. Moim sposobem można robić odbitki wszędzie i zawsze, nawet w czytelni publicznej bibljoteki, ponieważ stosuje się papiery mało czułe, nakłada je na rycinę, choćby pod stołem na kolanach, a wyświetla przy lampie stołowej. Jedynym niezbędnym przyrządem jest płytka szklana, otrzymana z zepsutej kliszy dużego formatu.

Aby skopjować jakąkolwiek rycinę w książce, przykrywa się ją papierkiem fotograficznym emulsją do obrazka, przyciska papierek płytką szklaną ewentualnie obciążoną po brzegach i naświetla pod lampą.

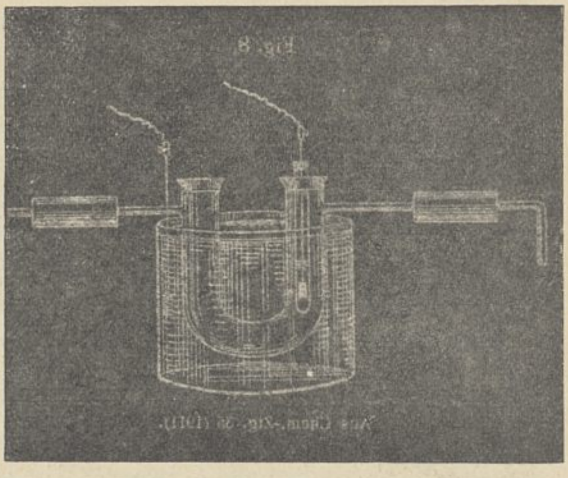
Przez papier fotograficzny przechodzi światło wprost z lampy, oraz

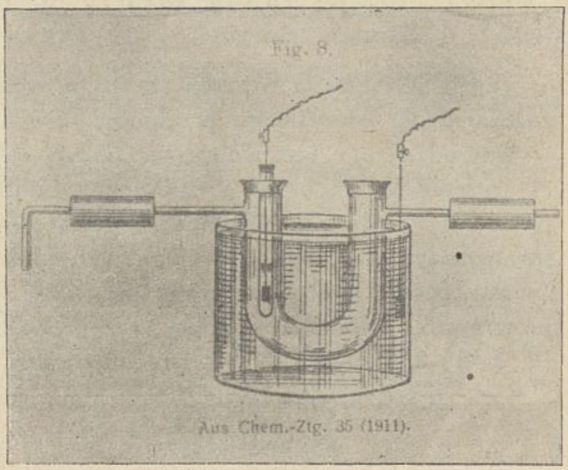
światło odbite od rysunku. Dla osiągnięcia pożądanego efektu należy wywoływać jaknajbardziej kontrastowo.

Czas naświetlania jest o wiele bardziej zależny od gatunku papieru i jego grubości, niż od cech indywidualnych ilustracji i dlatego można go raz ustalić dla danej lampy, stałej odległości etc.

Dla dokładnego przylegania emulsji do obrazka pożądanem jest podkładanie pod ilustrację złożonego papieru, lub kawałka kartonu tej wielkości co papierek fotograficzny i ilustracja. Przez to cały ciężar szyby spoczywa głównie na tym miejscu, o które nam chodzi.

Negatyw w ten sposób otrzymamy posiada różne niedokładności pochodzące od nierównomiernej przejrzystości papieru fotograficznego. Jeżeli zrobimy z niego odbitkę postępując tak, jak ze zwykłym negatywem na kliszy otrzymamy poprawną kopję oryginału. Polega to na następującym fakcie: w miejscu, gdzie papier jest gęstszy otrzymujemy za słabo naświetloną emulsję negatywu i przeciwnie miejscom więcej przejrzystym odpowiadają plamy ciemne. Przy kopjowaniu dla otrzymania odbitki pozytywnej przepuszczamy światło przez ten sam papier, dzięki czemu błędy negatywu są kompensowane przez te same nierówności papieru, które spowodowały te błędy.






Ryc. 1.

O idealną kompensację błędów nam nie chodzi, ponieważ kontrastowe wywołanie pozytywu niweluje je ostatecznie. Do tego procesu nadają się wszystkie papiery bromosrebrne i chlorobromosrebrne, tak zwane „gazowe“, pracujące kontrastowo i mające cienki papier.

Załączone ilustracje (p. ryc. 1) wyobrażają otrzymane w ten sposób

negatyw i pozytyw ryciny z Preparatyki Vanino (papier Ridax - Gevaert twardy, wywoływacz Rodinal Agfa $^1/_{10}$ z obfitym dodatkiem KBr.).

Kopja tej samej ryciny wykonana luminografją znajduje się w Chemiker Zeitung [1]).

Prof. Vanino wraz ze swymi współpracownikami próbowali stosowania do luminografji najrozmaitszych papierów i klisz również tak zwanych fotomechanicznych, oraz specjalnego wywoływacza.

Ja zaś poprzestaję na użyciu najpospolitszych papierków „gazowych" ponieważ otrzymuję na nich praktycznie wystarczające rezultaty.

Możność łatwego kopjowania rozmaitych rycin diagramów i szkiców daje ogromne usługi przy robieniu notatek z literatury fachowej i może posiąść duże zastosowanie i dużą popularność wśród pracowników naukowych rozmaitych dziedzin, jak to słusznie zaznacza prof. Vanino.

Laboratorjum główne P. F. Z. A. w Chorzowie.

---

G. LAUFERÓWNA.

# ZNACZENIE WODY W GARBARSTWIE.

Jakość wody w różnych stadjach procesów przeróbki skóry ma ważne znaczenie dla pomyślnego przebiegu garbowania. Woda jednak występująca w przyrodzie, nie jest wolna od obcych składników, czasem nawet zanieczyszczenia są tak obfite i szkodliwe, że woda taka nie nadaje się bez poprzedniego oczyszczenia do wielu celów technicznych. Jako przykład niech służy sprawozdanie z badań wody w naszych Zakładach. Od pewnego czasu zauważyliśmy pewne nieprawidłowości przy ekstrakcji garbników, oraz zbyt szybkie powstawanie kamienia w kotle. Przeprowadzone analizy *a)* wody fabrycznej (tj. wody z Wisły za Wilgą, przefiltrowanej przez warstę piasku; *b)* wody z Wisły przed ujściem Wilgi; *c)* z Wilgi, dały następujące wyniki:

| | woda fabryczna | z Wisły | z Wilgi |
|---|---|---|---|
| twardość ogólna | 30.15° niem. | 11.16° | 41.17° |
| „ przemijająca | 7.61 „ | 6.38 | 6.56 |
| „ stała | 22.54 „ | 4.78 | 34.61 |
| sucha pozostałość | 1076.60 *mg* | 316.80 *mg* | 1342.— *mg* |
| chlor (*Cl*) | 337.5 „ = | 39.1 „ = | 604.8 „ = |
| | =556.3 „ *NaCl* | =64.44 „ *NaCl* | =999.2 „ *NaCl* |
| trójtlenek siarki ($SO_3$) | 128.95 „ | 61.56 „ | 98.93 „ |
| tlenek wapna (*CaO*) | 116.— „ | 27.50 „ | 293.50 „ |

[1]) Loco citato.

| | woda fabryczna | z Wisły | z Wilgi |
|---|---|---|---|
| tlenki żelaza. glinu, i kwas krzemowy | 308.— „ | 68.5 „ | 190.50 „ |
| części organiczne | | 18.58 „ $KMnO_4$ | 18.50 „ $KMnO_4$ |

obliczenia w *mg* na 1 litr wody, twardość według Treadwella.

Jak z analiz wynika, woda fabryczna i woda z Wilgi jest twarda i zawiera dużo części mineralnych. [Dla orjentacji podajemy, że duża zawartość chloru, jak i duża sucha pozostałość pochodzi najprawdopodobnej z wód odpadkowych z zakładów solvay'owskich w Borku, odprowadzanych do Wilgi — potwierdza to analiza wody z Wisły z przed ujścia Wilgi, która wykazała normalną suchą pozostałość i możliwą zawartość chloru]. Obecność sodu i duża ilość chloru wskazuje na zawartość soli kuchennej (chlorku sodu) oraz innych chlorków. te zaś (szczególnie chlorek sodu i magnezu) są bardzo szkodliwe w garbarstwie, gdyż:

1. strącają garbniki (Faust Journ. Amer. Leath Chem. Assoc. 1917, str. 360),

2. w ich obecności skóra garbuje się ciężko,

3. powodują uszkodzenia skór (Paessler Ledertechnische Rundschau 1915, str. 365),

4. nie wywołują pęcznienia skóry, raczej zmniejszają spęczniające działanie kwasów. Natomiast siarczany wapnia i magnezu wywołują pęcznienie (stąd korzystne działanie ostrożnie dodanego kwasu siarkowego do wody zawierającej dużo węglanów).

Ujemny wpływ na proces garbowania wywiera również woda o wielkim stopniu twardości przemijającej, działa ona szczególnie szkodliwie na skóry odwłoszone, moczone poprzednio w wapnach (Röhm, der Gerber, str. 16, 1925). Jeśli bowiem taka skóra zawiera wapno, wówczas pod wpływem twardej wody lico staje się szorstkie i to tem bardziej im cieplejsza i twardsza woda. Przyczyną tego jest reakcja chemiczna między wodorotlenkiem wapnia z skóry surowej, a kwaśnym węglanem wapnia z wody; reakcja zachodzi według równania: $Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2\ CaCO_3 + 2\ H_2O$.

Powstający nierozpuszczalny w wodzie węglan wapnia $CaCO_3$ osiada w niektórych miejscach lica skóry, co jest bardzo szkodliwe, gdyż:

1. na te miejsca bajca nieodpowiednio działa,

2. przy farbowaniu, po procesie garbowania, farba zostaje nierównomiernie wchłonięta, wskutek czego powstają tak zw. plamy wapienne,

3. w tych miejscach lico skóry traci swój naturalny połysk, staje się matowe.

Również Masner (Der Gerber, str. 16, 1925), tłumaczy powstawanie plam na skórze działaniem złej wody.

Analizowane przez niego wody z 3-ch studni, z dwóch blisko siebie znajdujących się garbarń, dały następujące wyniki:

| | fabryka górna | fabryka dolna I. | fabryka dolna II. |
|---|---|---|---|
| twardość przemijająca | 8.45 | 13.52 | 28.17 |
| „ stała | 6.48 | 4.50 | 0.56 |
| „ ogólna | 14.93 | 18.03 | 28.73 |
| substancje organiczne | 0.7 | 0.5 | 8.— |
| chlor | 1.1 | 0.7 | 1.6 |

Woda fabryki dolnej wywołała plamy, a wielka zawartość w niej części organicznych wskazuje, że była zanieczyszczona wodą przedostającą się z fabryki górnej. Alkaliczna woda zmniejszała coraz bardziej ilość jonów wodorowych w roztworze garbującym, w skutek zaś dużej zawartości wapna, powstawały na skórze plamy wapienne.

Według Röhma (Der Gerber, str. 16, 1925) woda staje się szkodliwa, gdy jej twardość przemijająca wynosi ponad $5^0$ niem. (Szkodzić może tylko twardość przemijająca, pochodząca od kwaśnego węglanu wapnia i magnezu, a nie siarczan wapnia, którego zawartość określamy jako twardość stałą)

Owo szkodliwe działanie wody można usunąć:

*a)* zmiękczając wodę wodorotlenkiem wapnia (woda wapienna) przed wprowadzeniem do niej odwłoszonej skóry surowej,

*b)* zakwaszając wodę i to słabo, aż czerwieni papierek lakmusowy, zaś metyloranżu nie barwi na czerwono tylko słabo żółto. Nie usuwa się przez to wprawdzie kwasu węglowego z wody, ale skóry, zawierające wapno, pozostają w takiej wodzie gładkie. Do zakwaszenia użyć można każdego kwasu (np. siarkowego), który tworzy nierozpuszczalną sól wapniową. Po zneutralizowaniu wapnem tej małej ilości kwasu, reszta wapna z skóry tworzy węglan wapnia, który już nie osiada trwale na skórze. Tak zakwaszona woda może również służyć do wygładzenia skóry o szorskim licu. Czyni się to przed bajcowaniem, gdyż bajca wywiera wpływ na farbowanie skóry, nierównomierna bajca wywołuje nierównomierne farbowanie. W ten sposób można wygładzić skóry o grubym licu, np. skóry kozie i wołowe, zaś skóry o delikatniejszem licu wskutek działania wapna tracą połysk.

Używanie kwasu jest o tyle niebezpieczne, że większa ilość wywołuje szkodliwe napęcznienia i dlatego lepiej użyć wody wapiennej.

Jeśli nie można zmiękczyć wody wspomnianemi wyżej sposobami, należy w każdym razie unikać płókania skór w ciepłej wodzie, a myć zimną, jako mniej szkodliwą (w lecie występują częściej plamy wapienne, co jest w związku z temperaturą). Długie wymywanie płynącą wodą też nie jest wskazane, ponieważ lico staje się szorstkie. Również nie należy wprowadzać wody świeżej do zm'ękczonej wodą wapienną wody, w której znajdują się już skóry odwłoszone. Przy mieszaniu z wodą wapienną, woda usuwa wówczas twardość przejściową, strącając węglan, który przy zetknięciu z licem osiada na niem.

Twarda woda nie jest też odpowiednia do ekstrahowania garbników. Według Paesslera (Deutsche Gerber Zeitung 1904, Nr. 66, 67) przy ekstrahowaniu garbników wodą zawierającą dużo części mineralnych, otrzymuje się brzeczki (roztwory), które w stosunku do garbnika zawierają więcej niegarbujących ciał aniżeli przy użyciu bardzo czystej wody. Należy przyjąć, że przy ekstrakcji w garbarniach i przy użyciu wprost brzeczki, różnice nie są tak wielkie jak wykazują badania i analizy. Jeżeli jednak gotowe ekstrakty rozpuszcza się w takiej wodzie, to otrzymuje się wprawdzie wyższą wydajność, ale pozostaje produkt o mniejszej zawartości garbnika, a większej zawartości ciał niegarbujących. Brzeczka nastawiona twardą wodą jest ciemniejsza i skóry z niej mniej korzystnie zabarwione i mniej pełne.

Również obecność żelaza w wodzie działa szkodliwie w garbarstwie i farbiarstwie. Masner, który zauważył okresowe pojawienie się żelaza w wodzie, zbadał, że nie działa ono szkodliwie na samo garbowanie, natomiast przy płókaniu w beczce kolorowych skór po garbowaniu, wywołuje odcień matowo-fioletowy. Łatwo można temu zapobiec, dodając do wody przy ostatniem płókaniu 1% kwasu szczawiowego; środek tańszy aniżeli zakładanie filtrów (jako filtrów do usunięcia żelaza używa się koksu, albo piasku, przyczem należy przedtem wodę mieszać z dużą ilością powietrza).

Zestawienie:

Woda fabryczna i woda z Wilgi:

*a)* odparowana daje za dużo osadu, 1076.60 *mg* (fabryczna woda) 1342 *mg* (z Wilgi), dobra zaś woda powinna zawierać 300—500 *mg* osadu,

*b)* zawiera dużo chlorków, zwłaszcza soli kuchennej 337.50 *mg* chloru (fabryczna) i 604.80 *mg* chloru (Wilga), dobra woda powinna zawierać 40—50 *mg* chloru. Chlorki strącają garbniki, powodują uszkodzenia na skórzę, w ich obecności skóra garbuje się ciężko,

*c)* jest za twarda, twardość ogólna 30.15 (woda fabryczna), 41.17 (woda z Wilgi).

Laboratorjum „Polskich Zakł. Garb.“ Kraków—Ludwinów.

---

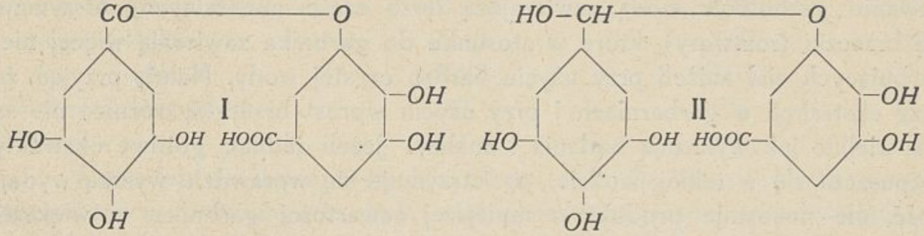
WACŁAW KĄCZKOWSKI i T. KOZŁOWSKI.

# TWORZENIE SIĘ LAKÓW BARWNIKÓW ZASADOWYCH.

Empiryzm, panujący w dozowaniu taniny, emetyku i barwników zasadowych w kolorystyce nasunął nam myśl celowości zbadania stosunków stechjometrycznych, panujących przy tworzeniu się laku z kwasu dwugallusowego, emetyku i barwnika zasadowego.

Przyjęliśmy za słuszne wyniki badań M. Nierensteina, który udowadnia,

że tanina handlowa jest mieszaniną kwasu m-dwugallusowego (I) i leukotaniny (II).



Kwas m-dwugallusowy otrzymany był dwiema drogami. Drogą oczyszczania taniny handlowej czystej Acidum tannicum levissimum purissimum DAB V Mercka lub drogą syntetyczną z kwasu gallusowego.

Obraliśmy najpierw drogę oczyszczania taniny metodą E. Fischera i Freudenberga za pomocą ekstrakcji estrem etylowym kwasu octowego. Pomimo całej ostrożności, zachowanej przy tej pracy oraz pomimo przebiegu pracy zgodnego z opisem (przyczem produkty końcowe również odpowiadały opisowi, podanemu przez autorów) — nie udało nam się ani razu otrzymać produktu, któryby przy analizie elementarnej wykazał cyfry właściwe kwasowi m-dwugallusowemu lub zbliżone do wyników, otrzymanych przez Fischera. W zestawieniu podajemy średnie nasze i Fischera.

| | teor. | nasze | Fiszera |
|---|---|---|---|
| $C$ | 52,16 % | 49,83 % | 53,30 % |
| $H$ | 3,13 % | 4,73 % | 3,29 % |

Przypuszczając, że nasz produkt wyjściowy mógł być innym, niż produkt Fischera i stąd mogły powstać różnice, zarzuciliśmy metodę oczyszczania taniny i przystąpiliśmy do syntezy kwasu m-dwugallusowego z kwasu gallusowego metodą E. Fischera, Bergmana i Lipschütza, bardzo dokładnie opisaną w Ber. **51**, 45. Nie wnikamy w szczegóły wykonawcze — pracowaliśmy dokładnie według przepisów. Wyniki ilościowo i pod względem charakteru i wyglądu produktów otrzymywanych były zupełnie zbieżne z wynikami otrzymanemi przez wspomnianych autorów.

Rzecz charakterystyczna jednak: analiza elementarna dała znów cyfry podobne do cyfr poprzednio przez nas otrzymanych i różne od cyfr otrzymanych przez Fischera. Wprawdzie różni autorzy podnoszą zdolność nadzwyczaj silnego zatrzymywania wilgoci oraz różnych rozpuszczalników organicznych przez kwas m-dwugallusowy, a w związku z tem konieczność su-

---

[1]) M. Nierenstein — Ber. **40**, 916; Ber. **41**, 77; Ber. **42**, 1122; Ber. **43**, 628 i 1628.

[2]) M. Nierenstein — Ber. **43**, 628 lub E. Fischer i Freudenberg — Ber. **45**, 915.

[3]) H. Schiff — **4**, 231 lub P. Biginelli — Ber. **43**, 1541 lub E. Fischer, Bergman i Lipschütz — Ber. **51**, 45.

szenia produktu w specjalnych suszarkach próżniowych, których nie posiadaliśmy, zbieżność tych wyników zwróciła jednak naszą uwagę.

| | teor. | nasze | Fiszera |
|---|---|---|---|
| $C$ | 52,16 % | 49,79 % | 52,04 % |
| $H$ | 3,13 % | 4,64 % | 3,42 % |

Chcąc na innej drodze nabrać pewności, że mamy do czynienia z kwasem m-dwugallusowym, sprawdziliśmy wszystkie znane jego reakcje z wynikiem dodatnim, ponadto przeprowadziliśmy określenie ciężaru drobinowego metodą ebuljoskopową i otrzymaliśmy dostatecznie ścisły rezultat $M = 302$ przy teoretycznej cyfrze $M = 322$.

Emetyk marki Kahlbaum DAB V wykazał zawartość 99,96, a więc był zupełnie czysty, zaś barwniki oczyściliśmy w ten sposób, że, po rozpuszczeniu w alkoholu dodawaliśmy kilka kropel kwasu solnego i nieco benzolu aż do początku wytrącania się barwnika, poczem krystalizowaliśmy je z alkoholu. Używaliśmy fioletu metylowego 6 *B*, fioletu krystalicznego 5 *BO* oraz błękitu metylenowego 2 *B* extra.

Z takiemi produktami wyjściowemi rozpoczęliśmy nasze doświadczenia.

W pierwszej linji przystąpiliśmy do tworzenia soli kwasu m-dwugallusowego z emetykiem. Dla stwierdzenia stosunków stechjometrycznych zachodzących przy tworzeniu się dwugallusanu antymonylowego użyliśmy metody kolorymetrycznej, będącej pewną modyfikacją metody Wildensteina kolorymetrycznego oznaczania taniny, wyzyskując własność kwasu m-dwugallusowego tworzenia z chlorkiem żelazowym niebieskawo-czarnego osadu.

Czułość reakcji kwasu m-dwugallusowego z chlorkiem żelazowym jest znaczna. Bibuła, nasycona 0,1 %-wym roztworem chlorku żelazowego daje natychmiastową reakcję aż do rozcieńczenia kwasu m-dwugallusowego 1 : 5000, to jest 0,02 %. Przy znaczniejszych rozcieńczeniach plama występuje po kilku minutach.

Zaznaczyć jednak należy, że, jak stwierdziliśmy, reakcja pomiędzy kwasem m-dwugallusowym a emetykiem nie zachodzi momentalnie, a na wytworzenie się laku potrzeba pewnego czasu, zależnego zresztą i od temperatury. W temperaturze pokojowej reakcja na bibule nie jest zakończoną jeszcze po 18 godzinach. We wrzącej wodzie reakcję można uważać za zakończoną już po 2 godzinach i wtedy rozciek na bibule znika.

Teoretycznie można było przewidywać połączenie się antymonylu zarówno z grupą karboksylową, jak i z 5 grupami wodorotlenowemi kwasu m-dwugallusowego. Okazało się jednak, że kwas m-dwugallusowy wiąże tylko jedną grupę antymonylową. Potwierdziliśmy to również i na innej drodze w ten sposób, że odważoną ilość kwasu m-dwugallusowego zadaliśmy nadmiarem emetyku w stosunku molowym 1 : 1,5 i po dwugodzinnem gotowaniu odsączyliśmy osad, przemyliśmy i w przesączu zmiareczkowaliśmy ilość

niezwiązanego przez kwas emetyku. Po obliczeniu okazało się, że 1 cząsteczka kwasu m-dwugallusowego związała 1,06 cząsteczek emetyku.

Stosunki stechjometryczne przy tworzeniu się laków z barwnikami badaliśmy w ten sposób, że po utworzeniu się laku kwasu m-dwugallusowego z emetykiem dodawaliśmy małemi porcjami roztwór barwnika, fioletu metylowego 6 *B* chem. czyst. *MLB*, o znanem stężeniu i roztworem tym robiliśmy kropki na bibule. Po dodaniu barwnika w ilości przekraczającej 1 cząsteczkę barwnika na 1 cząsteczkę dwugallusanu, w miarę zwiększania ilości barwnika — zaczął się ukazywać coraz lepiej widoczny rozciek barwnika niezwiązanego przez dwugallusan, w postaci charakterystycznych promieni, przekraczających poza granicę konturu osadu. Lak strącaliśmy na gorąco, w przeciwnym bowiem razie tworzenie się laku postępowało zbyt wolno.

Już przy pierwszych próbach okazało się, że przy zadawaniu 1 cząsteczki dwugallusanu antymonylowego 2-ma cząsteczkami barwnika — ten ostatni pozostaje w nadmiarze. Dalej okazało się, że stosunek cząsteczek 1:1,13 wykazuje już nadmiar barwnika.

Zestawiliśmy lak w stosunku cząsteczek kwasu m-dwugallusowego, emetyku i barwnika, jak 1:1:1, przyczem okazało się, że pomimo połączenia tych ciał przy wrzeniu — lak tworzył się powoli i po 1 godzinie dawał wyraźny rożciek. Dopiero lak pozostawiony na 24 godziny nie dał uchwytnego rozcieku.

Wynik ten sprawdzony został dwojaką drogą:

1. Na gorąco sporządzono lak 1:1:1,1 i pozostawiono go na 62 godziny, poczem kropkowano nim. Rozciek barwnika był zupełnie wyraźny, a więc barwnik był w nadmiarze.

2. Na gorąco sporządzono lak 1:1:1,1 i po dostatecznem gotowaniu odsączono, przemyto wodą i w przesączu oznaczono nadmiar barwnika w kolorymetrze klinowym przez porównanie z roztworem tegoż barwnika o znanem stężeniu. Po 48 godzinach w reakcję z 1 cząsteczką dwugallusanu weszło 1,04 cząsteczek fioletu metylowego 6 *B*. W tychże samych warunkach dwugallusan związał 1,01 cząsteczki fioletu krystalicznego 5 *BO AGfA*, oraz 1,03 cząsteczki błękitu metylenowego 2 *B* extra w pr. *AGfA*.

Z doświadczeń tych wnioskujemy, że laki te tworzą się z 1 cząsteczki kwasu m-dwugallusowego, 1 cząsteczki emetyku i 1 cząsteczki barwnika zasadowego.

Laki te są nierozpuszczalne w wodzie, benzolu i estrze etylowym kwasu octowego. Bardzo słabo rozpuszczają się w chloroformie, słabo w alkoholu etylowym i acetonie, nieco lepiej w alkoholu metylowym, wreszcie dość łatwo w rozcieńczonym kwasie octowym.

Jest rzeczą oczywistą, że przy tworzeniu się laków kwasu m-dwugallusowego czynną jest grupa karboksylowa, pomimo, że nie udało nam się głębiej wniknąć w chemizm tej reakcji.

Nasuwa się tu przez analogję porównanie z własnością oksycelulozy wiązania barwników zasadowych i z faktem stwierdzenia przez Witta w drobinie oksycelulozy grup karboksylowych. Porównanie to zyskuje na wyrazistości, gdyż okazało się, że cały szereg związków o wysokim ciężarze drobinowym i posiadających grupy karboksylowe — również posiada zdolność strącania barwników zasadowych z roztworu.

Wyniki tych obliczeń sprawdzano następnie w farbowaniu. Okazało się, że kwas m - dwugallusowy z trudnością utrwala się na bawełnie i nawet po zadaniu emetykiem zmywa się łatwo. Również wyfarbowanie wykonane na tak utrwalonym i emetykowanym kwasie — zmywa się przy praniu bardzo silnie.

Jeśli jednak po napojeniu kwasem m - dwugallusowym i emetykowaniu zaparujemy zaprawę, to po ufarbowaniu okaże się, że trwałość wyfarbowania zależną jest od długości parowania. Po 10 minutach parowania — wyfarbowanie spiera się silnie, zaś po 1 godzinie parowania — trwałość jest wystarczająca.

Tu się przejawia różnica pomiędzy utrwaleniem na taninie, które po 10 minutach parowania daje już trwałość dopuszczalną, a utrwaleniem na kwasie m - dwugallusowym, który wymaga dłuższego parowania.

Na tym przykładzie widać wyraźnie, co zresztą zasadniczo było już dobrze znane w technice, że trwałość wyfarbowań taninowych zależy w znacznej mierze od stopnia utrwalenia na włóknie taniny emetykowanej. Zaobserwowane przez nas różnice pomiędzy taniną a kwasem m - dwugallusowym w szybkości tworzenia się laków trwałych mogą być wywołane przez domieszki i zanieczyszczenia taniny, których wpływ katalityczny może się w ten sposób przejawiać.

Zakład Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej.

# DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

## 3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

**O cieple koksowania węgli gazowych i koksowych. — E. TERRES i H. WOLTER. —** *Gas.- u. Wasserfach* ***70***, *1, 30. 53, 81 (1927).*

Określenie ciepła koksowania węgli kamiennych ma podstawowe znaczenie dla przemysłu, mimo to jednak brak było dotychczas w tym kierunku oznaczeń ścisłych. W omawianej dłuższej rozprawie podano wyniki badań szczegółowych, które dadzą się ująć w następujący sposób:

Przedewszystkiem określono pojęcie „ciepło koksowania“ i „ciepło wygazowania“. Dla wykonania pomiarów opracowano specjalną metodę. Aparatura składa się z kwarcowego naczynia do koksowania wbudowanego w bombę bronzową. Przez doszlifowaną pokrywę naczynia kwarcowego wsuwa się do substancji izolowany termoelement. Naczynie to kończy się rurką odprowadzającą produkty wygazowania,

a nazewnątrz owinięte jest drutem niklowo-chromowym, tak, że równocześnie stanowi ono piecyk elektryczny. Bomba wraz z naczyniem kwarcowem umieszczona jest w dużym kalorymetrze, produkty zaś wygazowania przechodzą przez drugi mniejszy kalorymetr, w którym oznacza się ich zawartość cieplną. Zarówno aparatura, jak też i sposób jej cechowania, opisane są szczegółowo.

Ciepło koksowania oznacza się przez określenie doświadczalne tej części ciepła ogrzewającego, która znajduje się w koksie przy 600°, dodanie obliczonej zawartości cieplnej koksu pomiędzy 600° i pewnej temperatury najwyższej, oraz dodanie doświadczalnie określonej zawartości cieplnej produktów wygazowania. Przy tym sposobie obliczania, zbędne jest rozróżnianie ciepła reakcyj egzotermicznych i endotermicznych zachodzących w czasie koksowania.

Jako pomiary pomocnicze wykonano oznaczenia ciepła właściwego półkoksów, przyczem stwierdzono, że jest ono tem większe, im niższa była ich temperatura wygazowania.

Pomiary ciepła koksowania wykonono na 6 gatunkach węgli kamiennych, z których dwa były typowemi węglami gazowemi, dwa typowo koksowniczemi, dwa zaś pośredniemi.

Zużycie ciepła przy koksowaniu jest dla różnych węgli i różnych temperatur bardzo odmienne. Węgiel gazowy „Teutoburgia“ i węgiel koksowy „Zollverein“, wykazują wraz ze wzrostem temperatury, linjowy wzrost ciepła koksowania. Węgiel „Zollverein“ ma powyżej 1000° nienormalnie wielkie ciepło koksowania. Krzywe ciepła koksowania dla węgli „Unser Fritz“, „M. Stinnes I/II“ i „Graf Moltke“ mają w granicach 800—900° minimum ciepła, ale każda w innej temperaturze. Przy 1000° wszystkie wymienione węgle mają prawie jednakowe ciepło koksowania około 400—420 *Kal./kg* węgla suchego. Wyjątek stanowi węgiel koksowy „Präsident“. Ciepła koksowania wykazują zrazu regularny wzrost z temperaturą aż do 850°. Począwszy stąd aż do mniej więcej 1050° jest ciepło koksowania stałe i wynosi 340 *Kal./kg* węgla suchego i dopiero powyżej tej temperatury znów rośnie. Także zatem bezwzględna wartość ciepła koksowania jest niższa niż przy innych węglach. Różny przebieg linji ciepła koksowania wraz z temperaturą przy różnych węglach nasuwa przypuszczenie, że zjawisko to spowodowane jest reakcjami egzotermicznemi. W celu rozstrzygnięcia tego przypuszczenia, porównywano przebieg temperatury piecyka elektrycznego i substancji w czasie ogrzewania. Okazało się, że węgiel „Zollverein“ nie wykazał reakcyj egzotermicznych, inne zaś węgle wykazywały je w różnym stopniu. Wyjaśnienie zupełne minimów nie jest możliwe na tej drodze. Prawdopodobnie gra tu rolę specjalną przebieg gazowania w różnych temperaturach. Praca ta ma ważne znaczenie praktyczne, gdyż poznanie ciepła koksowania pozwoli ocenić wydajność pieców gazowniczych i koksowniczych.

Badania są kontynuowane i jest nadzieja, że według oznaczeń ciepła koksowania, można będzie klasyfikować węgle na innych podstawach niż się to dziś czyni. W pracy tej pomieszczono 22 rysunki i wykresy. *J. D.*

**Modyfikacja höchsteńskiej metody oznaczania antracenu. — J. JACOBSOHN. —** *Brennstoff-Chem.*, *7, 311—313 (1926).*

Ważna dla chemji smoły metoda ilościowego oznaczania antracenu jako antrachinonu posiada wiele stron ujemnych, to też wielu pracowało nad usunięciem jej błędów i skróceniem czasu potrzebnego do jej wykonania. Jacobsohn zastosował jenajskie filtry z porowatego szkła (tygiel 2 *G* 3/5—7), przez co nadzwyczaj uprościł pracę, skrócił czas jej trwania i uniknął szeregu mechanicznych strat. Przytoczone porównawcze analizy wykonane według różnych metod wykazują zalety modyfikacji Jacobsohna. *J. D.*

## 8. CERAMIKA, SZKŁO, CEMENT, MATERJAŁY BUDOWLANE.

*J. KONARZEWSKI.*

### CEMENT GLINKOWY.

W ostatnich latach ukazał się na rynku, szczególnie we Francji, nowy rodzaj cementu, różniący się znacznie od cementu portlandzkiego zarówno pod względem składu jak i własności. Cement ten otrzymuje się przez stopienie wapienia z boksytem w piecach opalanych węglem (typu waterjacketów) lub w piecach łukowych w sposób, przypominający wytapianie żeliwa z rud. Temperatura topienia się mieszaniny w zależności od jej składu, leży w granicach 1400°—1500°. Różnicę w składzie chemicznym nowego rodzaju cementu portlandzkiego uwidaczniają poniższe analizy, podające najmniejszą i największą zawartość poszczególnych składników.

| | Cement glinkowy | Cement portlandzki |
|---|---|---|
| $CaO$ | 35—45 | 61.5—67 |
| $SiO_2$ | 5—10 | 20—28 |
| $Al_2O_3$ | 35—55 | 4.5—9 |
| $Fe_2O_3$ | 5—15 | 0.7—6 |
| $TiO_2$ | 2—3 | — |

Nowy rodzaj cementu daje się więc określić w stosunku do cementu portlandzkiego jako ubogi w wapno, a bogaty w glinkę. Własność ta spowodowała jego nazwę jako cementu glinkowego (Tonerdezement, aluminous c., c. alumineux) obok nazwy cementu topionego (ciment fondu, Schmelzzement), nadanej mu ze względu na sposób otrzymywania.

Zainteresowanie się cementem glinkowym jest duże, o czem świadczy fakt, że O. Gassner [1]) w zestawieniu literatury, dotyczącej tego tematu, wylicza 102 artykuły za okres czasu 1919—1925.

Cementowi glinkowemu przypisują następujące własności: [2]) 1. dużą wytrzymałość początkową, 2. dużą odporność na działanie wód gryzących, 3. zdolność prawidłowego wiązania w temperaturach poniżej 0°C., 4. stałość objętości, 5. długi okres wiązania, oraz 6. możność przechowywania bez zepsucia.

Własności powyższe zostały potwierdzone przez szereg badań specjalnych oraz obserwacyj podczas budowy.

1. Duża wytrzymałość początkowa.

Tablica I. [3]) Wytrzymałość na ciśnienie i rozerwanie w $kg/cm^2$ zaprawy 1 : 3; piasek normalny

| przechowywanie próbek | niemiecki cement glinkowy | | | | | | francuski c. glinkowy | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ciśn. | rozerw. | ciśn. | rozerw. | ciśn. | rozerw. | ciśn. | rozerw. |
| 24 godz. w wilgotnej skrzyni | 524 | 29.5 | 425 | 31.8 | 405 | 28.7 | 377 | 24.5 |
| 1 dzień na powietrzu, 1 „ pod wodą | 641 | 43.3 | 422 | 26.3 | 362 | 24.9 | 459 | 27.7 |
| 6 dni pod wodą 1 dzień na pow. | 669 | 43.9 | 527 | 27.4 | 477 | 27.7 | 567 | 31.5 |
| 27 „ „ „ 1 „ „ „ | 800 | 49.0 | 559 | 28.0 | 518 | 29.5 | 616 | 33.4 |
| 1 dzień na powietrzu, 6 dni pod wodą, 21 „ na powietrzu | 820 | 48.2 | 668 | 38.3 | 611 | 54.5 | 636 | 40.7 |

[1]) Zement **14**, 216 (1925).
[2]) H. Eisenbeck, Chem. Ztg. **50**, 165 (1926).
[3]) Tenże, l. c. str. 2.

Z tych liczb wynika, że cement glinkowy już po 24 godzinach ma wytrzymałość na ciśnienie większą od wytrzymałości, wymaganej przez normy cementu portlandzkiego po 28 dniach. Specjalne doświadczenia [1]) wykazały, że cement glinkowy wykazuje dużą wytrzymałość na ciśnienie i rozerwanie już po upływie bardzo krótkiego czasu od chwili ubicia próbek, co widać z liczb podanych niżej:

Tablica II. Zaprawa 1 : 3; piasek normalny

| czas badania | wytrzymałość na ciśnienie | na rozerwanie |
|---|---|---|
| po 5 godz. od ubicia próbek | 259 | 21.0 |
| „ 10 „ „ „ „ | 474 | 23.3 |
| „ 15 „ „ „ „ | 510 | 29.2 |
| „ 20 „ „ „ „ | 539 | 28.9 |
| „ 24 „ „ „ „ | 573 | 34.5 |

Wytrzymałości na rozerwanie nie przewyższają tak znacznie odpowiednich wartości dla cementu portlandzkiego, a nawet niekiedy są nieco niższe [2]), co niewątpliwie jest ujemną cechą cementu glinkowego. Bardzo charakterystyczną cechą niektórych cementów glinkowych jest to, że wytrzymałości na ciśnienie i rozerwanie spadają nieznacznie po upływie pierwszego dnia; podnoszą się jednak później tak, że po upływie siedmiu dni przyrosty są znowu dodatnie. Własność ta pozostaje dotąd niewytłumaczona [3]). Wstępne doświadczenia wykazały, że cement glinkowy już częściowo stwardniały, posiada zdolność wiązania się zarówno sam z sobą jak i z cementem portlandzkim.

2. Odporność na działanie wód gryzących.

H. Eisenbeck [4]) dla stwierdzenia powyższej własności cementu glinkowego wykonał szereg doświadczeń, polegających na przygotowaniu normalnych sześcianów i ósemek z zaprawy 1 : 3, które zamiast pod wodą, przechowywał w ciągu sześciu miesięcy w roztworach kwasów, zasad i soli i następnie oznaczał wytrzymałość materjału. Doświadczenia te wykazały, że cement glinkowy znosi lepiej niż cement portlandzki działanie 1% kw. siarkowego, 1% kw. solnego, 1% kw. azotowego, 5% chlorku amonu, 5% węglanu amonu, 5% siarczanu amonu, 5% kwaśnego siarczanu potasu, 7,5% siarczanu magnezu, 10% siarczanu sodu, nasyconej wody gipsowej, 10% chlorku sodu, 10% chlorku wapnia, 33 Bé chlorku magnezu i wody pogazowej. Z wymienionych wyżej czynników kwasy działają niszcząco, okres niszczenia jest jednak dłuższy niż w przypadku cementu portlandzkiego; roztwory soli — bądź nie wywierają praktycznie żadnego wpływu, bądź też zwiększają nawet wytrzymałość jak naprzykład w przypadku zanurzenia próbek w węglanie amonu. Wytrzymałości cementu portlandskiego w tych samych warunkach spadają przeważnie dość znacznie, szczególnie w przypadku działania roztworów siarczanu amonu i siarczanu sodu.

Doświadczenia z 1% wodorotlenkiem sodu, nasyconą wodą wapienną i węglanem sodu wykazały, że należy się liczyć z niszczeniem cementu glinkowego przez te czynniki [5]).. Zasługuje na uwagę fakt, że cement portlandzki nie ulega działaniu węglanu sodu.

E. Berl i Fr. Löblein [6]) stwierdzili, że odporność cementów glinkowych na 15% chlorek sodu, 12% siarczan magnezu i 10% kwaśny siarczan potasu wzrasta ze wzrostem ilości tlenku glinu w cemencie.

---

[1]) H. Eisenbeck: l. c. str. 2.
[2]) S. Haegermann: Zement **14**, 143 (1925).
[3]) H. Eisenbeck: l. c. str. 2.
[4]) l. c. str. 2.
[5]) Analogiczne rezultaty otrzymali Haegermann i Hort. Zement **14**, 204 (1925).
[6]) Zement **15**, 642 (1926).

3. Zdolność wiązania w niskich temperaturach.

Cement glinkowy posiada własność wiązania w temperaturach poniżej $0^0$. Fakt ten tłumaczy się tem, że cement glinkowy ogrzewa się bardzo silnie podczas wiązania. Stwierdzono [1]) mianowicie, że wewnątrz sześcianu o krawędzi 30 *cm*, ubitym z betonu z cementu glinkowego, temperatura przez cały czas wiązania utrzymywała się powyżej zera, gdy temperatura otoczenia wynosiła stale — $6^0$. Cement związał zupełnie dobrze i próba na wytrzymałość dała zupełnie dobre wyniki. Według E. Berl'a i Fr. Löblein'a [2]) powodem rozgrzewania się cementów glinkowych podczas wiązania jest reakcja egzotermiczna powstawania uwodnionego glinianu trójwapniowego.

4. Cement glinkowy odpowiada wszystkim normom na stałość objętości, przyjętym dla cementu portlandzkiego.

5. Czas wiązania wynosi 3—7 godzin.

Należy jedynie zwracać uwagę na to, by cement został zmieszany z dostateczną ilością wody, oraz by wymieszanie ze żwirem było staranne. Nie należy mieszać cementu glinkowego z innemi rodzajami cementu, gdyż często mieszaniny takie wiążą bardzo prędko [3]). Powierzchnia wiążącego cementu glinkowego traci bardzo szybko wodę [4]) (wskutek ogrzewania się masy) przez co pozostaje miększą dzięki niezupełnemu związaniu. Grubość tej warstwy nie przekracza jednak 1—1.5 *mm*. Według H. Vierheller'a [5]) przyczyną tego zjawiska jest dwutlenek węgla.

6. Możność przechowywania.

Dotychczasowa praktyka nie dostarczyła przykładów psucia się cementu glinkowego, załadowanego do worków i leżącego na składzie w ciągu nawet znacznych okresów czasu.

Przytoczone powyżej badania potwierdzają całkowicie własności cementu glinkowego, przypisywane mu przez producentów. Własności te zapewniają mu przewagę nad cementem portlandzkim w przypadku, gdy chodzi o bardzo szybkie wykonanie robót budowlanych [6]), dalej o pracę w niskich temperaturach, a więc w zimie, oraz w górnictwie, gdzie coraz więcej stosują sztuczne zamrażanie zbyt nawodnionych warstw, wreszcie do budowy różnego rodzaju zbiorników w przemyśle chemicznym, oraz budowli portowych, narażonych na działanie wody morskiej. Niewątpliwie cechą niepożądaną, szczególnie jeżeli chodzi o stosunki polskie, jest wysoka cena tego produktu (cena w Niemczech cementu glinkowego jest przeszło dwa razy większa niż cementu portlandzkiego) oraz to, że do jego wyrobu konieczny jest boksyt, którego nie posiadamy, przez co produkcja tego cementu musiałaby się oprzeć na surowcu sprowadzanym z zagranicy.

Co się tyczy budowy chemicznej cementu glinkowego, to niewątpliwie głównemi jego składnikami są gliniany wapnia. Pole, odpowiadające cementom glinkowym, pokrywa części układu $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ [7]), odpowiadające związkom $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$, $CaO\,.\,Al_2O_3$, $3\,CaO\,.\,5\,Al_2O_3$ a także częściowo $2\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,SiO_2$ i $CaO\,.\,SiO_2$.

---

[1]) l. c. str. 2.

[2]) l. c. str. 6.

[3]) Zement **14**, 635 i 769 (1925).

[4]) H. Nitzsche i W. Gündel: Zement **14**, 484 i 522 (1925).

[5]) Zement **14**, 597 (1925).

[6]) O. Gassner podaje w Zement **14**, 293 (1925) następujący przykład naprawy jezdni w Londynie:

o godz. 1 w południe roboty ziemne,
o „ 4 popołudniu początek robót betonowych,
o „ 7 wieczorem koniec robót betonowych,
o „ 7 rano układanie kostki drewnianej,
o „ 10 „ przywrócenie ruchu kołowego.

[7]) Shepherd, Ranhin i Wright: Z. anorg. allgem. Chem. 92, 213.

Granice tego pola podał pierwszy Endell[1]), a potwierdziły je prace G. Agde'go i R. Klemm'a[2]) oraz E. Berl'a i Fr. Löblein'a[3]).

Zdolność wiązania tych związków przez zarobienie ich wodą, znana jest już od dawna[4]), jednakże zajmowano się niemi jako składnikami, mogącemi występować w cemencie portlandzkim. Ostatnio zostały ogłoszone prace, poświęcone specjalnie badaniom budowy cementu glinkowego. W pracach tych stwierdzono, że stop, z którego otrzymuje się cement glinkowy, składa się z kryształów, otoczonych masą szklistą. Według G. Agde'go i R. Klemm'a kryształy te są zbliżone do grupy melilitowej, a nawet w niektórych wypadkach udało im się stwierdzić obecność melilitu. Według E. Berl'a i Fr. Löblein'a przeważającym składnikiem części krystalicznej stopu jest $CaO . Al_2O_3$. C. W. Carstens[5]) stwierdził w badanych przez siebie cementach obecność bardzo dobrze wykształconych kryształów $CaO . Al_2O_3$ i $3\,CaO . 5\,Al_2O_3$. Porównawcze badania krystalograficzne szlifów klinkru cementu portlandzkiego, oraz badania procesu wiązania cementu glinkowego stwierdziły, że nie ma wyraźnej granicy pomiędzy obszarem cementów portlandzkich, a obszarem wysoko wartościowych cementów glinkowych w układzie $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$. Jedne zdają się przechodzić w drugie przez obszar produktów pośrednich, mogących należeć zarówno do jednych jak i do drugich. Cechą charakterystyczną tych produktów pośrednich jest bardzo krótki czas wiązania i brak stałości objętości podczas wiązania. Własności cementu glinkowego zależą w znacznej mierze od ilości zawartego w nich $Al_2O_3$. Linja, ograniczająca wysokowartościowe cementy glinkowe w układzie $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$, tworzy zamkniętą krzywą[6]), położoną w dość szerokim i długim pasie związków, posiadających własności hydrauliczne. Tak samo według S. Agde'go i R. Klemm'a[6]) na dobroć cementu glinkowego wpływa wielkość stosunku $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$. Stosunek ten powinien być większy od dwuch. Wielkość tę nazwali oni spółczynnikiem glinianów i proponują uznać go za wielkość charakteryzującą cementy glinkowe, obok spółczynnika hydraulicznego, który waha się w zbyt szerokich granicach, mianowicie 0,3—1,1. Ci sami autorowie proponują także wprowadzenie spółczynnika wiązania równego

$$\frac{\text{spółczynnik glinianów}}{\text{spółczynnik hydrauliczny}} > 2$$

Poza składem cementu na jego własności według E. Berl'a i Fr. Löblein'a[6]) wpływa prędkość zastygania stopu. Przez powolne ostudzanie stopu, otrzymali oni cement o wytrzymałości na ciśnienie 1000 $kg/cm^2$ po 28 dniach.

## 5. FARBIARSTWO I DRUKARSTWO.

**Zmiany w mocy tkanin bawełnianych po druku. — W. KIND.** — *Mell. Textilber., 70 (1927).*

Autor zbadał moc tkanin bawełnianych w różnych stadjach przerobu, zwracając specjalną uwagę na zmiany mocy, zachodzące po druku i przedstawił je w formie wykresów. Z bardzo ciekawych doświadczeń można narazie wyciągnąć tylko dwa

[1]) Zementprotokoll, 1919.
[2]) Z. angew. Chem. **39**, 175 (1926).
[3]) Zement, **15**. 642 (1926).
[4]) Fremy: Compt. rend. **60** (1865). — Michaelis: Hydr. Mörtel Leipzig, 35, (1869). — Killing: Zementprotokoll, 1913. — O. Schott: (Dissertation) Kalksilikate und Kalkaluminat, Heidelberga, 1906. — 197. Technology paper of Bureau of Standards U. S. A.
[5]) Zement **15**, 336 (1926).
[6]) l. c. str. 9.

wnioski: że moc tkaniny w czasie przerobu ulega bardzo zmiennym wahaniom z reguły zniżkowym, oraz że moc tkaniny zmniejsza się znacznie silniej w kierunku wątku, niż osnowy. *wuk.*

**Utrwalanie barwników zaprawowych przez krótkie parowanie. — W. SIEBER. —** *Mell. Textilber., 62, 151 (1927).*

Autora zainteresowała możność jednoczesnego drukowania barwników zaprawowych i kadziowych. Do tego celu nie nadawały się zaprawy octanowe, gdyż przy krótkiem parowaniu nie utrwalały dostatecznie barwników zaprawowych, a jednocześnie utrudniały utrwalanie się barwników kadziowych. Autor zastował do tego celu zaprawy chromowo-glicerynowo-boraksowe. Jako zasadę autor podaje, że sól chromowa, boraks i gliceryna muszą tworzyć w farbie drukarskiej klarowny roztwór. W tym celu rozpuszcza się w glicerynie sól chromową (np. ałun) ogrzewając, poczem dodaje się boraks w ilości dostatecznej i dotąd gotuje, dopóki nie otrzyma się przeźroczystego ciągliwego płynu. Po ostygnieciu dodaje się obojętnego zagęstnika skrobiowego oraz barwnika i drukuje na towarze olejonym 3% oleju tureckiego lub mydła rycynowego sodowego lub amonowego. Po wydrukowaniu i wysuszeniu paruje się w parowniku Mather-Platt'a bez powietrza przy temperaturze conajmniej 100—102°, płucze szerokością i pierze w paśmie chociażby przy wrzeniu. Do barwników, utrwalanych na zaprawie glinowej, nie można używać ałunu glinowego, a najlepiej jest stosować cytrynian glinowy. Można w ten sposób otrzymać wszelkie czerwienie i róże.

Przykłady: 1. 200 *g* gallofeniny *D*, 2800 *g* wody gorącej, 4200 *g* zagęstnika; na zimno roztworu: 550 *g* ałunu chromowego, 2000 *g* gliceryny 20° Bé i 250 *g* boraksu. 2. 1000 *g* czerwieni alizarynowej 5 *F* w zac. 20%, 3500 *g* zagęstnika, 1750 *g* gliceryny 28° Bé, 850 *g* cytrynianu glinowego 12° Bé, 1500 *g* szczawianu cynawego 6° Bé, 350 *g* octanu wapnia 18° Bé, 350 *g* boraksu i 700 *g* wody.

W oryginale znaczna ilość przykładów.

Zastosowanie tej metody jest bardzo szerokie. Pomiędzy innemi dzięki niej staje się możliwem utrwalanie barwników zaprawowych na jedwabiu sztucznym. Samo połączenie ałunu chromowego, boraksu i gliceryny ma charakter kwaśny, jeżeli stosuje się poniżej 2 drobin ałunu chromowego na 3 drobiny boraksu przy stosunku wagowym ałunu do gliceryny 1 : 2. Przy większej stosunkowej ilości soli chromowej, farby mają skłonność do wypadania. Stąd autor wnioskuje, że mamy tu do czynienia ze związkiem chemicznym. Takie kompleksy kwasu borowego są zresztą już znane, jak niemniej przez Czugajewa i Wernera podejrzane w lakach barwników zaprawowych z jonami metali ciężkich. Ze względu jednak na odmienny charakter utrwalania się barwników zaprawowych na włóknie bawełny i wełny — autor podejrzywa, że i samo włókno przyjmuje udział w reakcji. *wuk.*

**Bielenie syst. Mohr'a. — A. GRÜNERT. —** *Mell. Textilber., 50 (1927).*

Bielenie syst. Mohr'a wywołało poważne zastrzeżenia ze strony wielu bardzo znanych nawet kolorystów i dotychczas opinja techników pod tym względem nie jest jednolitą. Autor zainterpelował w tej sprawie szereg przedsiębiorstw, które wprowadziły bielenie syst. Mohr'a i przesłał im kwestjonarjusze z 22 pytaniami, dotyczącemi wartości systemu oraz stawianych mu zarzutów. Ciekawe jest, że w odpowiedziach swych te poniekąd zainteresowane przedsiębiorstwa dały o syst. Mohr'a naogół opinje przychylne, przyczem liczyć się należy z tem, że według tego systemu wybielono już miljony *kg* bawełny. *wuk.*

**Wynalazca jedwabiu sztucznego.** — *Rév. Gén. Mat. Col. 1927. 13.*

Z powołaniem się na dziennik Silk, zamieszczono notatkę, w której sprostowane jest przekonanie o tem, że wynalazcą technicznej metody otrzymywania jedwabiu sztucznego jest H. hr. Chardonnet (idea tej produkcji pochodzi od Réaumura). Pierwszy produkt techniczny i pierwszą tkaninę z niego otrzymał Sir Swan, ur. w r. 1828. Sir William Swan pracował od r. 1858 nad fabrykacją kolodjum i zrobił kilka wynalazków w dziedzinie zastosowania go do fotografji oraz pierwszy zbudował żarówkę węglową. W r. 1883 (pat. ang. 5978) otrzymał pierwsze włókna z nitrocelulozy, które następnie ścinał, denitrował i wapniował, wreszcie w r. 1885 przygotował tkaninę z tych włókien, które pierwszy nazwał jedwabiem sztucznym. W r. 1887 wstąpił do spółki z Powell'em, który otrzymywał jedwab sztuczny z roztworu chlorku cynkowego. *wuk.*

**Przeprowadzanie fibroiny, chityny, kazeiny i t. p. do stanu plastycznego i do roztworów koloidalnych. — v. WEIMARN (OSAKA).** — *J. Ind Eng. Chem.* ***19***, *109 (1927).*

Uzupełniając prace swe z r. 1912, autor opisuje dalsze doświadczenia nad otrzymywaniem mas plastycznych przy działaniu na wspomniane ciała roztworami różnych soli. Np. rodanek litu łatwo wywołuje dyspersję koloidalną jedwabiu w temperaturze pokojowej, a i chlorek lub azotan wapnia, rozpuszczony w wodzie — w temperaturze 115$^0$ łatwo rozpuszcza w ciągu 7—10 min. 10 *g* jedwabiu. Rodanki działają najsilniej, słabiej jodki, bromki, wreszcie chlorki. W ten sposób otrzymane roztwory różnych ciał dają się ze sobą mieszać. *wuk.*

## 12. GARBARSTWO, SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI.

**Badan (Saxifraga crussifolia)** — *Die Lederindustrie, 97 (1926).*

Na podstawie doświadczeń w laboratorjach fabrycznych i Instytutu badawczego w Piotrogrodzie, udało się chemikom Smetkinowi i Jakimowowi z korzeni badanu otrzymać 60%-wy ekstrakt garbnikowy.

Suszenie tych korzeni z powodu grubości i łatwego psucia się, nastręcza wiele trudności.

Rosyjski syndykat skórny przerobił na próbę około 170 ton korzeni badanu, a mianowicie połowę w stanie suszonym w garbarniach moskiewskich, połowę przerobił w Taganrogu na ekstrakt. Nowy ten garbnik ma wielkie znaczenie dla przemysłu garbarskiego. *M. Keh.*

**Nowy ważny wpływ enzymów podczas bajcowania skór. — J. A. WILSON i H. B. MERILL.** — *J. Ind. Eng. Chem.* ***18***, *185, (1926).*

Według zapatrywań autorów znane są następujące czynniki działające podczas bajcowania: 1. opadanie napęczniałych skór, 2. zastosowanie koncentracji jonów wodorowych do płynu znajdującego się w skórze, 3. odwapnienie, 4. usunięcie włókien elastycznych, 5. częściowe usunięcie kollagenu. Nowe zaś działanie ma polegać na usunięciu keratosy.

Pod keratosą należy rozumieć pozostałe części włosów i epidermis, które usuwa się przed właściwem garbowaniem, inaczej bowiem są one strącane przez kwaśne brzeczki garbnikowe, a tem samem wpływają ujemnie na jakość skóry gotowej. *M. Keh.*

**Oznaczanie tłuszczu w skórze. — TERROINE, LEPAGE i PARSOT. —** *„Le Cuir Technique“* ***18,*** *260, (1926).*

Wszystkie prawie metody służące do oznaczenia tłuszczu w skórze polegają na ekstrakcji skóry odpowiednim rozpuszczalnikiem; jednak dopiero zmydleniem wyciągu można osiągnąć pewny wynik.

Autorzy zbadali jakim rozczynnikiem osiąga się w przybliżeniu rzeczywistą ilość tłuszczu, jaka jest przeciętna ilość tłuszczów przechodząeych do ekstraktu, oraz jaka jest ilość kwasów tłuszczowych i części niezmydlających się w stosunku do ilości tych substancyj wyosobnionych ze skóry zapomocą zmydlenia.

Skórę juchtową dokładnie zmieloną suszono w próżni ponad $H_2SO_4$, przy $60^0$ i ekstrahowano różnemi rozpuszczalnikami. Wyługowany tłuszcz suszono w próżni przy $60^0$ w obecności $CaCl_2$, następnie zmydlano 20% wodnym rozczynem $KOH$ i małą ilością alkoholu przez 2 godziny na łaźni rozczyn, zakwaszano, wykłócano eterem, eter oddestylowywano, a pozostałość suszono w próżni.

Tę pozostałość traktowano eterem naftowym i części niezmydlające się oddzielano przez wykłócenie z eteru naftowego $50^0$ alkoholem.

Bezpośredniego zmydlenia skóry zaniechano, z powodu tworzenia się emulsji z eterem.

| Rozpuszczalnik | % wyciągu tłuszczowego | Różnica w % |
|---|---|---|
| Eter siarczany | 27.73 | +1.92 |
| Eter naftowy | 25.90 | +0.09 |
| Czworochlorek węgla | 27.41 | +1.60 |
| Chloroform | 27.65 | +1.84 |
| Benzol | 27.90 | +2.09 |
| Trójchloroetylen | 29.89 | +4.08 |
| Dwuchloroetylen | 30.50 | +4.69 |

Jak z zestawienia wynika, wszystkie rozpuszczalniki dają za wysokie wyniki; najmniejsza jest różnica przy eterze naftowym. *M. Keh.*

**Badanie handlowego kwasu mlecznego. — U. J. THUAU i MARCEL VIDAL. —** *J. S. L. T. C.* ***10,*** *257 (1926).*

Według zapatrywań Thuau i Vidala oficjalną metodę do oznaczania kwasu mlecznego (J. S. L. T. C. **8,** 440 (1924) należy uzupełnić ilościowem oznaczeniem kwasów mineralnych.

Oznaczenie wolnego kwasu siarkowego można wykonać jedną z następujących metod: a) Strąceniem siarczanów 95% alkoholem i oznaczeniem grawimetrycznem $H_2SO_4$ w przesączu po odpędzeniu alkoholu (Meunier). b) Oznacza się kwas siarkowy w popiele zaprawionym kwasem solnym a następnie odejmuje się od całkowitej zawartości siarczanów w kwasie mlecznym.

Oznaczenie wolnego kwasu solnego przeprowadza się w następujący sposób: Odważoną ilość zobojętnia się, odparowuje i spala. Pozostałość rozpuszcza się w gorącej wodzie i oznacza całkowity chlor. Następnie odważoną ilość kwasu mlecznego odparowuje się, spala, pozostałość traktuje się gorącą wodą i oznacza ilość chloru związanego; różnica podaje nam wolny $HCl$. Badany kwas mleczny techniczny wykazał 50.70%; oznaczenie $SO_3$ metodą a) wykazało 1.01%; metodą b) 1.95% co po przeliczeniu na kwas mleczny odpowiada około 2.27% kwasu mlecznego. *M. Keh.*

†

Dnia 16 lutego 1927 zmarł w Poznaniu

## Prof. Dr. JÓZEF BROWIŃSKI

Profesor chemji ogólnej na Wydziale lekarskim Uniwersytetu Poznańskiego, b. członek Komendy Obrony miasta Lwowa.

Urodzony dnia 3 czerwca 1882 w Gniewczynie, otrzymał stopień doktorski na Wydziale filozoficznym Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie. Był długie lata nauczycielem w gimnazjum VIII we Lwowie a równocześnie asystentem prof. Bądzyńskiego przy katedrze chemji lekarskiej i brał udział w znanych pracach nad kwasami oksy-proteinowemi. Z wojny wrócił kilkakrotnie ranny, mimo to w roku 1918 brał udział w obronie Lwowa. W roku 1921 powołany został na katedrę chemji ogólnej, tworzącego się Wydziału lekarskiego Uniwersytetu Poznańskiego.

†

Dnia 19 lutego 1927 zmarł we Lwowie

## Prof. Inż. WIKTOR SYNIEWSKI

Profesor Politechniki Lwowskiej, Kawaler orderu Odrodzenia Polski, Członek Chemicznego Instytutu Badawczego.

Urodził się w Czerniowcach na Bukowinie dnia 5 listopada 1865 r. Po ukończeniu studjów politechnicznych we Lwowie wyjeżdża do prof. E. Ch. Hansena do Kopenhagi, później pracuje w Instytucie Pasteur'a w Paryżu. Prace naukowe rozpoczyna jako asystent prof. Freunda, Niedźwieckiego i Pawlewskiego. W roku 1901 habilituje się z technologji chemicznej w Szkole Politechnicznej we Lwowie, gdzie w roku 1904 zostaje profesorem nadzwyczajnym, a w roku 1907 profesorem zwyczajnym technologji chemicznej i mykologji technicznej. Przez szereg lat redaguje we Lwowie pisma fachowe: „Gorzelnika" i później „Gorzelnictwo". Wśród rozlicznych wartościowych prac naukowych ogłaszanych w czasopismach krajowych i zagranicznych, wyróżniają się oryginalnością myśli, Jego prace nad trudnem zagadnieniem budowy skrobi. Pracami temi nazwisko Jego przechodzi trwale do literatury naukowej.

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy"**, Warszawa.
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.